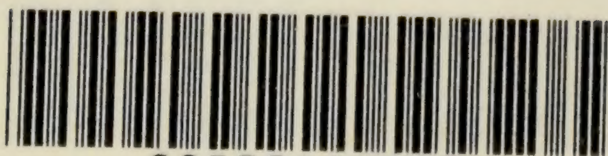

22500464173

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

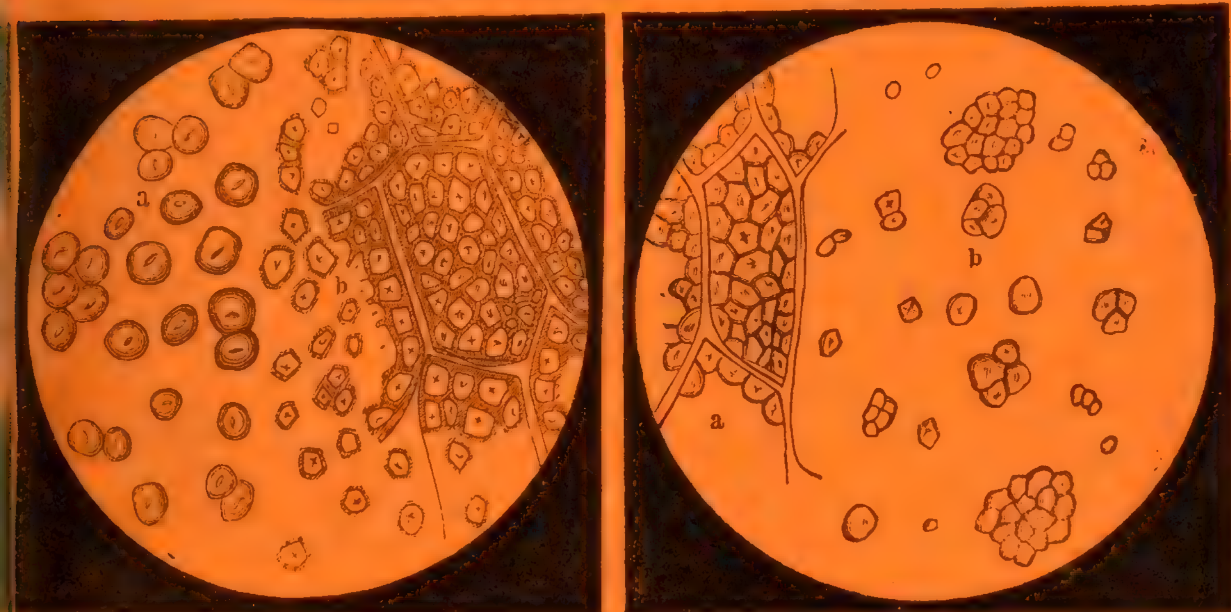
BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRAT

O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG



FÜNFTE VERMEHRTE AUFLAGE

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

ZWEITE ABTEILUNG

MIT 25 TEXTABBILDUNGEN UND 1 FARBIGEN SPEKTRALTAFEL



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1911

ANKÜNDIGUNG.

Dies ausführliche Lehrbuch der pharmazeutischen Chemie ist bestimmt, dem angehenden Pharmazeuten als Anhalt bei den privaten und akademischen Studien, dem praktischen Apotheker und Chemiker als Führer und Ratgeber bei den chemischen Arbeiten zu dienen.

Um diesen Zweck zu erreichen, war der Verfasser bemüht, nicht nur alle die Präparate eingehend zu besprechen, welche direkt eine Anwendung zu Heilzwecken gefunden haben, sondern denselben in gedrängter Kürze, auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung, auch noch eine Erörterung der Eigenschaften usw. von allen den Stoffen hinzuzufügen, die, obschon sie nicht speziell der Pharmazie angehören, doch häufig das Wissen und die Tätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen. Die Berücksichtigung auch dieser Stoffe schien um so mehr angezeigt zu sein, als die Zahl der neueren Arzneimittel, besonders organischer Natur, noch im steten Wachsen begriffen ist, und es sich daher vorläufig jeder Berechnung entzieht, was heute oder morgen plötzlich als Arzneimittel auftauchen kann. Lehrt doch die Erfahrung der letzten Jahrzehnte, daß Verbindungen, die früher weder als solche, noch in Gestalt ihrer Derivate irgend ein praktisches Interesse beanspruchen konnten, plötzlich durch ihre, wenn auch nur vorübergehende arzneiliche Anwendung die Aufmerksamkeit des Praktikers auf sich lenkten. Allerdings hat sich ein nicht gerade geringer Teil dieser Präparate nur als Eintagsfliegen erwiesen, indem diese Stoffe ebenso schnell wieder aus der Reihe der zuverlässigen Arzneimittel verschwanden, als versucht wurde, sie in dieselbe einzuführen. Diese, für den praktischen Apotheker häufig recht unerfreuliche Tatsache konnte jedoch nicht ausschließen, daß auch jene Präparate in diesem ausführlichen Lehrbuche, wenigstens in gewissem Umfange, eine Erwähnung fanden.

Die vorliegende zweite Abteilung des zweiten Bandes dieses Lehrbuches umfaßt die organischen Verbindungen mit geschlossenem Kohlenstoffringe.

Über die Gliederung derselben gibt das dem Text vorangestellte Inhaltsverzeichnis Aufschluß.

Bei der Besprechung der einzelnen Gruppen von organischen Verbindungen ist ein möglichst gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst der Charakter der Gruppe definiert, sodann die allgemeinen Bildungs- und Darstellungsweisen und weiter die allgemeinen Eigenschaften erörtert wurden. Dasselbe gilt für die verschiedenen Verbindungen, welche als Glieder den einzelnen Gruppen angehören, indem übereinstimmend auch bei diesen zunächst das Geschichtliche, sodann das Vorkommen, weiter die Methoden der Darstellung, die Eigenschaften, die Erkennung und schließlich die Prüfung und Wertschätzung derselben erörtert wurde.

Bei den wichtigsten Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch die der quantitativen Bestimmung behandelt, wobei den Methoden der Maßanalyse, der Untersuchung des Harns, der galenischen Präparate, sowie der Nahrungs- und Genußmittel eine besondere Berücksichtigung zuteil geworden ist. Auch von den forensisch-chemischen Arbeiten haben in dem vorliegenden Werke diejenigen eine detaillierte Besprechung gefunden, welche häufiger in der Praxis zur Ausführung gelangen.

Braunschweig, im Oktober 1911.

Friedr. Vieweg & Sohn.

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

ZWEITE ABTEILUNG

Abbildungen

aus dem xylographischen Atelier von

Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig

AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE

BEARBEITET

VON

DR. ERNST SCHMIDT

GEH. REGIERUNGSRAT

O. PROFESSOR DER PHARMAZEUTISCHEN CHEMIE UND DIREKTOR DES PHARMAZEUTISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT MARBURG

ZWEITER BAND

ORGANISCHE CHEMIE

FÜNFTE VERMEHRTE AUFLAGE

ZWEITE ABTEILUNG

ORGANISCHE VERBINDUNGEN MIT GESCHLOSSENEM KOHLENSTOFFRINGE. NACHTRÄGE. VERZEICHNIS EINIGER ÄLTERER AUTOREN. SACHREGISTER. BERICHTIGUNGEN

MIT 25 TEXTABBILDUNGEN UND 1 FARBIGEN SPEKTRALTAFEL



BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1911

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung des vorliegenden zweiten, die organischen Verbindungen behandelnden Teiles dieses ausführlichen Lehrbuches der pharmazeutischen Chemie, sind die gleichen Gesichtspunkte maßgebend gewesen, welche mich bei der Abfassung des anorganischen Teiles desselben geleitet haben. Es war auch hier mein Bestreben, auf Grundlage moderner wissenschaftlicher Anschauung, ein möglichst übersichtliches Werk zu schaffen, welches dem angehenden Pharmazeuten als Anhalt bei dem privaten und akademischen Studium, dem praktischen Apotheker und Chemiker, sowohl als Führer bei den chemischen Arbeiten, als auch als Ratgeber dienen kann, wenn es sich darum handelt, sich über diesen oder jenen, das Wissen und die Tätigkeit des Praktikers in Anspruch nehmenden Gegenstand zu orientieren. Es lag hierbei in der Natur der Sache, daß das zu diesem Zwecke abzuhandelnde chemische Gebiet sich nicht mit Strenge nach der einen oder der anderen Seite abgrenzen ließ, und daß daher bei der Auswahl des Stoffes häufig rein praktische, die Interessen und Bedürfnisse speziell des Apothekers und praktischen Chemikers berücksichtigende Gesichtspunkte als maßgebend erscheinen mußten.

Die moderne organische Chemie, selbst auch in ihrer Anwendung auf rein praktischem Gebiete, läßt sich jedoch nicht auf die Zusammenstellung einer größeren oder kleineren Anzahl von lediglich praktisch verwertbaren Tatsachen beschränken, da ohne Berücksichtigung der Theorie und ohne Beobachtung des kausalen Zusammenhanges, in welchem die überaus zahlreichen, als organische bezeichneten Verbindungen miteinander stehen, ein richtiges Verständnis des Gegenstandes von dem Anfänger und weniger Geübten durchaus nicht erzielt wird. Es ist letzteres um so weniger

der Fall, als gerade in der organischen Chemie ohne eine eingehendere Berücksichtigung der zwischen den einzelnen Körpern und Körpergruppen obwaltenden gesetzmäßigen Beziehungen eine übersichtliche und zweckmäßige Klassifikation der zahllosen Verbindungen vollständig unmöglich ist. Aus diesen Gründen erschien es bei der Bearbeitung des organischen Teiles des vorliegenden Werkes noch weit mehr als bei der des anorganischen Teiles geboten, pharmazeutische Chemie als allgemeine Chemie zu behandeln, in welcher das pharmazeutisch Wichtige besonders in den Vordergrund tritt und eine eingehende Behandlung erfährt, während alles Übrige, was nicht den systematischen Zusammenhang bedingt, entweder nur in gedrängter Kürze erwähnt, oder gänzlich in Wegfall gekommen ist.

Entsprechend dem gegenwärtigen Standpunkte der modernen Chemie, haben auch in dem vorliegenden Werke die auf der Valenz der Elementaratome basierenden Strukturformeln in soweit eine Anwendung gefunden, als es zur Erklärung der zahlreichen Isomerien und zur Darlegung des kausalen Zusammenhanges, welcher die Ableitung der zahlreichen organischen Verbindungen von einfachen Grundformen ermöglicht, geboten erschien. Ist auch die Grundlage, auf welcher diese Ausdrucksweise der gegenwärtig fast allgemein akzeptierten Strukturtheorie oder Theorie der Atomverkettung basiert, nur eine hypothetische, so ist sie doch mehr als die jeder anderen Theorie geeignet die wichtigsten Erscheinungen auf dem Gebiete der organischen Chemie in bündiger und einleuchtender Weise zu erklären. Um jedoch alle theoretischen Spekulationen nach Möglichkeit auszuschließen, sind nur bei den Verbindungen Strukturformeln gebraucht worden, bei welchen durch die genaue Kenntnis des Gesamtverhaltens und durch die Synthese derselben die Konstitution als feststehend zu betrachten ist, wogegen bei allen übrigen Verbindungen nur rationelle, bezüglich empirische Formeln zur Anwendung gelangt sind.

Für die Klassifikation der ihrer Konstitution nach bekannten organischen Verbindungen bieten gegenwärtig unzweifelhaft die gesättigten, d. h. die das Maximum an Wasserstoffatomen enthaltenden Kohlenwasserstoffe, die Ethane, den geeignetsten Ausgangspunkt, da von diesen relativ einfach konstituierten Körpern sich zahllose andere oder kompliziertere durch Substitution der Wasserstoffatome, sei es durch Elemente oder durch Atomgruppen,

ableiten lassen. Diese Kohlenwasserstoffe, im Verein mit ihren mittelbaren und unmittelbaren Abkömmlingen, sind daher auch in dem vorliegenden Bande, nach einer kurzen Besprechung der allgemeinen chemischen und physikalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen und einer übersichtlichen Zusammenstellung der wichtigsten Theorien, welche auf dem Gebiete der organischen Chemie geherrscht haben, als Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette oder als das Methan und seine Derivate zunächst behandelt worden. Hieran schließen sich sodann in einem gesonderten Abschnitte die organischen Verbindungen mit geschlossener, ringförmiger Kohlenstoffkette, die aromatischen Verbindungen oder das Benzol und seine Abkömmlinge, mit Einschluß der Indigogruppe und der wichtigsten Teerfarbstoffe. Die weiteren Abschnitte des Werkes enthalten eine Besprechung derjenigen, zum Teil chemisch nur wenig charakterisierten Verbindungen, welche ihrer Konstitution nach vermutlich zu den Benzolderivaten in naher Beziehung stehen, wie die der ätherischen Öle, der Kampferarten, der Harze, der harzhaltigen Pflanzenextrakte, des Kautschuks und der Guttapercha, der Gerbstoffe und der Flechtensäuren. Hieran reiht sich eine Erörterung der Gruppe der Pyridin- und Chinolinbasen, sowie der diesen Verbindungen anscheinend nahestehenden Gruppe der Alkaloide oder Pflanzenbasen. Den Schluß des Werkes bildet eine Besprechung der vorläufig nur verhältnismäßig wenig studierten Körper, welche als Bitterstoffe, Glycoside, Pflanzen- und Tierfarbstoffe, Eiweißkörper, leimartige Stoffe, Gallenbestandteile und Humuskörper bezeichnet werden.

Bei der Besprechung der einzelnen Körpergruppen ist nach Möglichkeit ein gleichartiger Gang befolgt worden, indem zunächst der Charakter der Gruppe, sodann das Vorkommen, weiter die allgemeinen Bildungsweisen und schließlich die allgemeinen Eigenschaften der der betreffenden Gruppe angehörenden Verbindungen, sowie deren Beziehungen zu einander, erörtert wurden. Ähnliches gilt von den sich hieran schließenden Erörterungen der Verbindungen, welche als die wichtigsten Repräsentanten der Gruppen erscheinen.

Von den Darstellungsmethoden der einzelnen Körper sind besonders eingehend die in dem pharmazeutisch-chemischen Laboratorium verwendbaren besprochen, während die technischen Gewinnungsweisen in mehr gedrängter Kürze erörtert sind. An die Beschreibung der Darstellungsmethoden reiht sich eine Erörterung

der physikalischen und chemischen Eigenschaften, und an diese eine eingehende Besprechung der Methoden der Prüfung und Wertschätzung der einzelnen Rohprodukte und Präparate.

Bei den wichtigeren Verbindungen sind neben den Methoden des qualitativen Nachweises auch zum Teil die der quantitativen Bestimmung, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Maßanalyse, behandelt worden. Auch die Analyse des Harns, die häufiger vorkommenden forensisch-chemischen Arbeiten, sowie die Untersuchungsmethoden der wichtigeren Nahrungs- und Genußmittel haben als Gegenstände, welche nicht selten das Wissen und die Tätigkeit des Apothekers in Anspruch nehmen, in dem vorliegenden Bande eine Besprechung gefunden.

Zur Erzielung einer größeren Übersichtlichkeit sind auch in dem Texte des zweiten Bandes die Beschreibungen der Darstellungsweisen, der Prüfungsmethoden, des Verfahrens des qualitativen, quantitativen und forensisch-chemischen Nachweises, sowie die Angaben über das pharmazeutisch weniger Wichtige durch kleineren Druck markiert worden.

Den Herren DDr. E. Bosetti und E. Herbst bin ich für ihre freundliche Mitwirkung bei der Korrektur des Druckes, Herrn Dr. A. Meyer und Hern Oberingenieur H. Beeg für die Zeichnung der Mehrzahl der dem Texte eingefügten mikroskopischen Abbildungen, zu besonderem Danke verpflichtet.

Und so übergebe ich denn auch den zweiten Teil des Werkes der Öffentlichkeit. Möge auch er bei den Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurteilung finden, und im Verein mit dem ersten Teile, trotz mancher Mängel, welche sich vielleicht bei der Benutzung herausstellen, der Pharmazie den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bemüht war.

Halle a. S., im Oktober 1882.

Der Verfasser.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Bei der Bearbeitung der vorliegenden fünften Auflage dieses Buches schien mir kein Grund vorzuliegen, wesentliche Änderungen an dem durch die Praxis bewährten Plane, welcher den früheren Auflagen als Basis diente, vorzunehmen, dagegen war ich von neuem bemüht, das Werk nach Theorie und Praxis dadurch auf den neuesten Standpunkt der Wissenschaft zu stellen, daß ich die Errungenschaften der theoretischen Chemie entsprechend berücksichtigte und zugleich auch mein Augenmerk auf praktische Neuerungen und Verbesserungen richtete, welche durch die Technik und durch die beim Unterricht im Laboratorium gesammelten Erfahrungen eingetreten sind. Letzteres gilt besonders von den Methoden zur Untersuchung der Nahrungs- und Genußmittel, sowie zur Wertschätzung der Arzneimittel, mit Einschluß der Rohmaterialien und der galenischen Präparate, Prüfungen, welche durch das Erscheinen der vierten und fünften Ausgabe des Deutschen Arzneibuches mehr in den Vordergrund gerückt sind.

Bei dem lawinenartigen Anwachsen, welches gerade das Gebiet der organischen Chemie von Jahr zu Jahr mehr zu verzeichnen hat, mußte naturgemäß auch eine Vergrößerung des Umfanges des Werkes eintreten. Dieselbe hat jedoch nicht in dem Maße stattgefunden, daß hierdurch die Übersichtlichkeit des Ganzen in irgend welcher Weise beeinflußt wird, um so weniger, als im Texte das Allgemeine durch größeren, das Spezielle durch kleineren Druck markiert ist.

Der von fachmännischer Seite gegebenen Anregung, dem Texte dieses Buches die bezüglichen Literaturangaben einzufügen, habe ich nicht Folge gegeben, da einesteils hierdurch der Umfang des Werkes noch eine weitere, recht beträchtliche Vergrößerung erfahren hätte, andernteils die überwiegende Mehrzahl der in der

Praxis stehenden und das Buch benutzenden Fachgenossen kaum einen Nutzen von diesen Angaben gehabt haben würde, da ihnen die betreffende Literatur entweder gar nicht, oder doch nur in geringem Umfange zur Verfügung steht. Ich habe mich, da die Zahl der Literaturangaben etwa 9000 beträgt, daher darauf beschränkt, die Autornamen nach Möglichkeit in den Text aufzunehmen.

Von den „neuen Arzneimitteln“, welche auch in dem letzten Jahrzehnt, häufig unter Aufwand von viel Reklame, in großer Zahl zur therapeutischen Anwendung empfohlen wurden, haben diejenigen, die von vornherein nicht bereits den Charakter von Eintagsfliegen oder den von mechanischen Gemischen trugen, bei dieser Umarbeitung entsprechende Berücksichtigung gefunden.

Herrn Dr. R. Gaze und Herrn Dr. M. Schenck bin ich für die freundliche Mitwirkung bei der Korrektur des Druckes, Herrn Dr. R. Gaze auch für die Aufstellung des Registers, sowie des Verzeichnisses der älteren Autoren zu bestem Danke verpflichtet.

Möge auch die fünfte Auflage dieses Buches bei den Herren Fachgenossen eine wohlwollende Aufnahme und eine nachsichtige Beurteilung finden.

Pharmazeutisch-chemisches Institut der
Universität Marburg, Juli 1911.

Der Verfasser.

INHALT DES ZWEITEN BANDES.

ZWEITE ABTEILUNG.

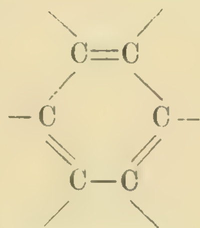
Seite

B. Organische Verbindungen mit geschlossenem Kohlenstoffringe.

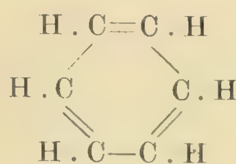
Aromatische Verbindungen oder Benzolderivate.

Mit dem Namen „aromatische Verbindungen“ bezeichnet man eine große Klasse organischer Stoffe, welche vom Benzol: C^6H^6, und seinen Homologen sich in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die im vorstehenden besprochenen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette von dem Sumpfgas: CH^4, und dessen Homologen. Alle aromatischen Verbindungen enthalten einen gemeinsamen, aus sechs Kohlenstoffatomen bestehenden Kern, dessen einfachste Verbindung das Benzol: C^6H^6, bildet. Da mithin diese Verbindungen sämtlich in naher Beziehung zu dem Benzol stehen, so pflegt man sie auch als Benzolabkömmlinge oder Benzolderivate zu bezeichnen. Der Name „aromatische Verbindungen“ leitet sich von dem Umstande her, daß die zuerst bekannt gewordenen Vertreter dieser Verbindungsklasse aus aromatisch riechenden Ölen oder Harzen abgeschieden wurden.

Über die Konstitution des in dem Benzol enthaltenen Kohlenstoffkerns, des Benzolkerns, sind verschiedene Ansichten aufgestellt worden. Die heutigen Anschauungen über die Konstitution des Benzols und seiner Derivate basieren hauptsächlich auf der zuerst von Kekulé i. J. 1865 ausgesprochenen Hypothese, daß die sechs Kohlenstoffatome des Benzols einen geschlossenen Ring bilden, dessen Einzelatome sich untereinander in abwechselnd einfacher und doppelter Bindung befinden:



Benzolkern

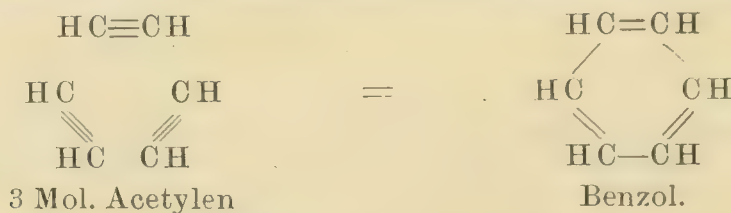


Benzol.

Jedes der Kohlenstoffatome des Benzolkerns muß somit noch eine freie Affinität besitzen, welche z. B. in dem Benzol je durch Wasserstoff gesättigt ist. Obige Strukturformel des Benzols hat zunächst allgemeinen Anklang gefunden, da dieselbe mit den meisten in Betracht kommenden Tatsachen in gutem Einklang (s. S. 1025) steht. Zu den wichtigsten, für dieselbe sprechenden Tatsachen gehören die folgenden:

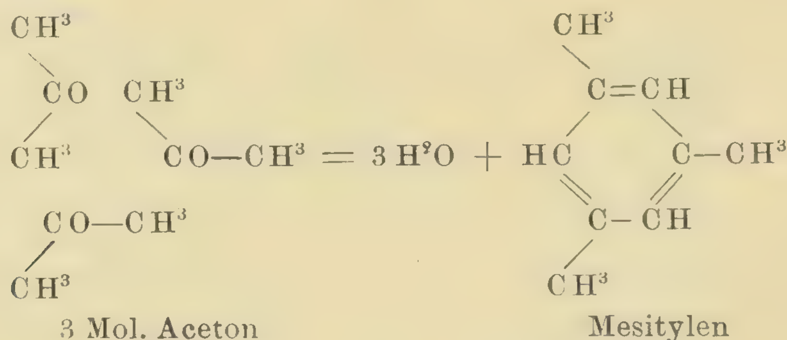
1. Sie gibt zunächst eine einfache Erklärung für die große Beständigkeit, welche die aromatischen Verbindungen, im Vergleich mit den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, bei der Einwirkung kräftig wirkender Agenzien zeigen (s. unten).

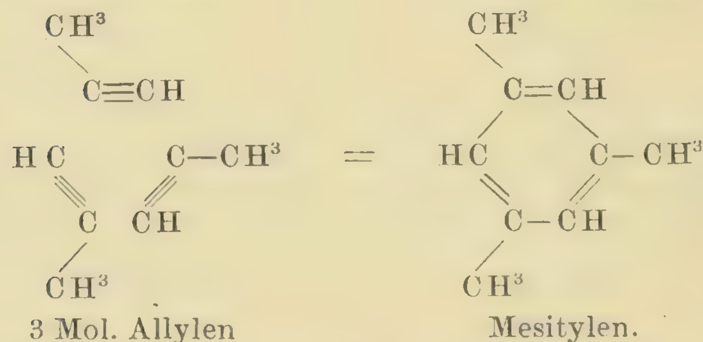
2. Sie veranschaulicht ferner die Bildung des Benzols aus 3 Mol. Acetylen, beim Leiten letzteren Gases durch ein rotglühendes Rohr (Berthelot):



In ähnlicher Weise entsteht aus flüssigem Bromacetylen: CH≡CBr, schon bei gewöhnlicher Temperatur, durch den Einfluß des Lichtes, das feste, symmetrische Tribrombenzol: $C^6H^3Br^3$ (Sebanejew), aus Acetylencarbonsäure: CH≡C.CO.OH, unter den gleichen Bedingungen, symmetrische Benzoltricarbonsäure: $C^6H^3(CO.OH)^3$, Trimesinsäure (A. Baeyer).

3. In derselben einfachen Weise findet durch obige Benzolformel die Bildung des Mesitylens (Trimethylbenzols) aus 3 Mol. Aceton (Kane), sowie aus 3 Mol. Allylen (Schrohe), durch Einwirkung von Schwefelsäure, eine einfache Erklärung:



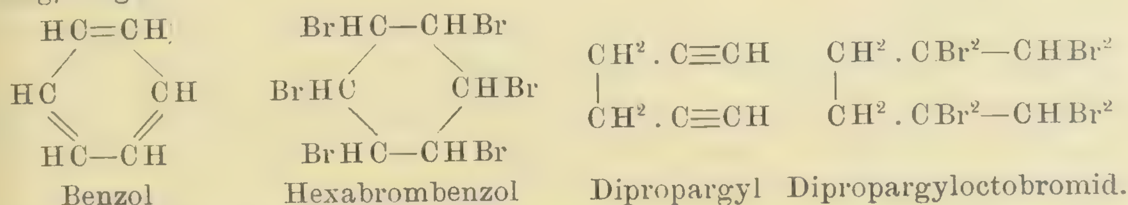


In analoger Weise geht Crotonylen: $CH^3-C≡C-CH^3$, in Hexamethylbenzol: $C^6(CH^3)^6$, über (Almedingen).

4. Sie gibt eine einfache Erklärung für die vollständige Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols, welche bei dem Ersatz irgend eines dieser Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe sich dadurch bemerkbar macht, daß stets nur ein und dasselbe Monosubstitutionsprodukt entsteht (s. S. 1024).

5. Sie veranschaulicht ferner die Verbindbarkeit des Benzols mit zwei, vier und sechs Atomen Wasserstoff oder Chlor oder Brom, welchen Elementen gegenüber sich das Benzol ähnlich verhält wie eine Verbindung mit drei doppelten Kohlenstoffbindungen, obschon die Addition der Halogenatome nicht mit der Leichtigkeit erfolgt wie bei den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette. Daß von dem Benzol nicht mehr als sechs Atome dieser

Elemente durch Addition aufgenommen werden, spricht jedoch entschieden für eine ringförmige Bindungsweise der einzelnen Kohlenstoffatome, da eine Verbindung der Formel C^6H^6 mit offener Kohlenstoffkette acht Valenzen zur Anlagerung anderer Elemente disponibel haben muß, wie es das dem Benzol isomere Dipropargyl (s. S. 158), welches acht Atome Brom zu addieren vermag, zeigt:



6. Auch das von Brühl ermittelte Refraktionsäquivalent des Benzols steht mit der Annahme dreier doppelter und dreier einfacher Bindungen im Einklang (s. S. 82).

7. Das gleiche ist auch der Fall bezüglich des Verhaltens gegen Ozon, welches nach Harries das Benzol in ein Triozonid (s. S. 1032) verwandelt.

Während bei den Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette, besonders den Fettkörpern, die Zahl der Wasserstoffatome die der Kohlenstoffatome überwiegt, diese Verbindungen daher als relativ wasserstoffreiche zu bezeichnen sind, tritt bei den aromatischen Verbindungen der Wasserstoffgehalt gegen den Gehalt an Kohlenstoff derartig zurück, daß dieselben als kohlenstoffreiche und relativ wasserstoffarme Stoffe erscheinen, z. B.:

C^6H^{14}	Hexan,	C^6H^6	Benzol,
C^7H^{16}	Heptan,	C^7H^8	Toluol,
$C^{10}H^{22}$	Decan,	$C^{10}H^8$	Naphtalin.

Wie bereits erwähnt, zeichnen sich die aromatischen Verbindungen durch eine große Beständigkeit aus, indem der in denselben enthaltene Benzolring nur schwierig durch Agenzien zerstört wird [1]). Mit dieser Beständigkeit verbinden sie jedoch gleichzeitig auch eine große Reaktionsfähigkeit, indem die Wasserstoffatome des Benzols und sämtlicher Benzolderivate, die am Benzolkern noch Wasserstoffatome enthalten, im Vergleich mit den früher besprochenen organischen Verbindungen mit offener Kohlenstoffkette mit überraschender Leichtigkeit durch Halogene und durch Atomgruppen verschiedener Art ersetzt werden können.

Die Halogensubstitutionsprodukte des Benzols und seiner Abkömmlinge enthalten die Halogenatome in ungleich festerer Bindung als dies bei den Halogensubstitutionsprodukten der Ethane der Fall ist; wässerige Ätzalkalien greifen dieselben gar nicht oder doch nur in sehr geringem Maße an. Besonders charakteristisch für die Benzolderivate ist die leichte Bildung von Nitroverbindungen (s. S. 642) bei der direkten Einwirkung von Salpetersäure, sowie die der Sulfonsäuren

---

[1]) Verhältnismäßig leicht findet nur bei den Phenolen eine Aufspaltung des Benzolrings und eine hierdurch bedingte Umwandlung in Fettkörper statt, wenn dieselben in alkalischer Lösung der Einwirkung von Chlor ausgesetzt und die hierbei entstandenen Produkte dann mit Ätzkali behandelt werden.

(s. S. 639) bei dem direkten Zusammenbringen mit konzentrierter Schwefelsäure, wogegen die Fettkörper unter den gleichen Bedingungen in wesentlich anderer Weise, unter Bildung von Estern oder tiefer greifend, zersetzt werden.

Durch Reduktion dieser Nitroverbindungen entstehen aromatische Amidoverbindungen, welche sich von den entsprechenden Verbindungen der Fettkörperklasse, den Alkylaminen, in mehrfacher Beziehung unterscheiden. Unter den Umwandlungsprodukten der aromatischen Amidoverbindungen treten Stoffe auf, welche durch entsprechende Reaktionen aus den Alkylaminen bisher nicht dargestellt werden konnten. Es sind dies besonders die Azoverbindungen und die Diazoverbindungen. Erstere entstehen namentlich durch gemäßigte Reduktion der aromatischen Nitroverbindungen, letztere bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden primären Amidoverbindungen.

Die von den aromatischen Kohlenwasserstoffen direkt sich ableitenden Hydroxylverbindungen — die Phenole — unterscheiden sich von den Hydroxylderivaten der Fettkörperklasse — den Alkoholen — dadurch, daß sie den Charakter schwacher Säuren tragen, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe leicht durch stark basische Metalle (K, Na, Ca, Ba) ersetzt werden kann, wenn letztere in Gestalt von Hydroxyden darauf einwirken. Die einatomigen, die Hydroxylgruppe: OH, nur einmal enthaltenden Phenole liefern ferner bei der Oxydation weder einen Aldehyd noch eine Säure, wie letzteres bei den einatomigen primären Alkoholen in charakteristischer Weise der Fall ist (s. S. 197).

Diese Unterschiede zwischen den Substitutionsprodukten der Benzolderivate und denen der Fettkörperklasse werden später bei der Besprechung der betreffenden Körperklassen eingehender erörtert werden.

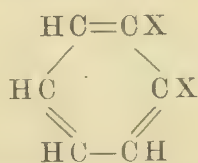
Wird in dem Benzol: C^6H^6, nur ein Atom Wasserstoff durch ein einwertiges Element oder einen einwertigen Atomkomplex ersetzt, so ist es bei der Gleichwertigkeit der einzelnen Wasserstoffatome, die zuerst durch Ladenburg experimentell festgestellt ist, auch gleichgültig, welches davon substituiert wird. Für jede durch Substitution von nur einem Wasserstoffatom des Benzols entstehende Verbindung ist mithin nur je ein Repräsentant möglich und tatsächlich auch nur bekannt. Es gibt nur ein Monochlorbenzol: C^6H^5Cl, ein Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$, ein Phenol: $C^6H^5.OH$, usw.

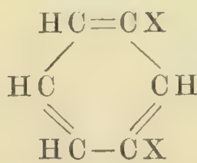
Werden zwei Wasserstoffatome des Benzols durch einwertige Elemente oder Atomgruppen vertreten, so können mehrere Isomeriefälle eintreten, je nach der relativen Stellung, welche die beiden substituierenden Elemente oder Atomgruppen zueinander einnehmen. Es sind hierbei die folgenden drei Fälle möglich:

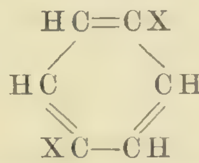
1. Die Substitution findet an benachbarten Kohlenstoffatomen statt; die hierdurch entstehenden Verbindungen werden als solche der Orthoreihe oder als solche der 1, 2-Stellung bezeichnet.

2. Zwischen den Substitutionsorten liegt noch eine CH-Gruppe: Verbindungen der Metareihe oder der 1, 3-Stellung.

3. Zwischen den Substitutionsorten liegen noch zwei CH-Gruppen: Verbindungen der Parareihe oder der 1, 4-Stellung:

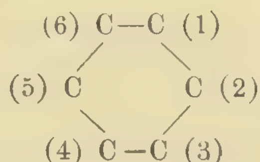






(o-)Orthostellung (1, 2) (m-)Metastellung (1, 3) (p-)Parastellung (1, 4).

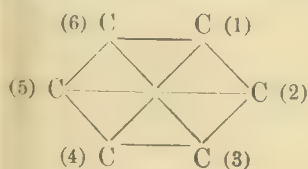
Bezeichnet man die sechs Kohlenstoffatome des Benzols, von irgend einer Substitutionsstelle ausgehend, mit 1 bis 6



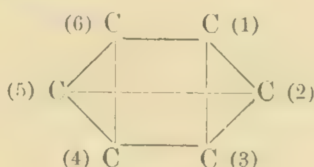
so sind höchstens zwei Orthoverbindungen: 1, 2 und 1, 6, zwei Metaverbindungen: 1, 3 und 1, 5, und eine Paraverbindung: 1, 4, möglich. Da nun die Verbindungen 1, 2 und 1, 6 [1]), sowie 1, 3 und 1, 5, wenn

---

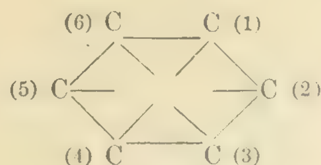
[1]) Die Kekulésche Benzolformel gibt direkt keinen vollen Aufschluß darüber, daß die Orthoverbindungen 1, 2 und 1, 6 identisch sind (wie dies tatsächlich der Fall ist), da im ersteren Falle die beiden benachbarten Kohlenstoffatome durch eine einfache, in dem letzteren durch eine doppelte Bindung vereinigt sind. Dieser Mangel der Kekuléschen Formel würde in Wegfall kommen, wenn man annimmt, daß der Ort, an dem sich die einfachen und die doppelten Bindungen befinden, nicht immer derselbe ist, sondern daß die Bindungsweise zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen periodisch wechseln, oszillieren kann. Die Identität dieser beiden Orthoverbindungen wird dagegen unmittelbar durch die Claussche Diagonalformel (I), in welcher die Kohlenstoffatome 1 und 4, 2 und 5, 3 und 6 noch diagonal durch je eine Affinitätseinheit verbunden sind, durch die in anderer Beziehung jedoch unzulängliche Ladenburgsche Prismenformel (II), in der die Kohlenstoffatome 1 und 3, 4 und 6, 2 und 5 noch durch je eine Affinitätseinheit verbunden sind, zum Ausdruck gebracht. Das gleiche gilt für die Armstrong-Baeyersche zentrische Formel (III), der die Annahme zugrunde liegt, daß von jedem Kohlenstoffatom je eine Valenz nach dem Innern des Ringes gerichtet ist, und daß diese sechs in einer Ebene liegenden Valenzen sich gegenseitig derartig im Gleichgewicht halten bzw. sich paralysieren, daß sie für gewöhnlich nicht zur Geltung kommen:



I.



II.



III.

Nach den neueren Untersuchungen über die Konstitution des Benzols und seiner Derivate scheint es, als ob die Natur und die Stellung der in das Benzol substituierend eintretenden Atomgruppen einen Einfluß auf die Bindungsweise der Kohlenstoffatome des Benzolkerns ausübt, so daß nicht alle Benzolabkömmlinge auf eine und dieselbe Benzolformel zurückzuführen sind. Für gewisse Benzolderivate (z. B. Phloroglucin)

man zunächst absieht von der weiteren gegenseitigen Bindungsweise der den Benzolkern bildenden Kohlenstoffatome, infolge der Gleichwertigkeit der einzelnen Wasserstoffatome des Benzols identisch sind, so sind nur drei isomere Disubstitutionsprodukte des Benzols denkbar. In der Tat kennt man von den meisten derselben auch drei, für keines aber mehr als drei Isomere.

Werden in dem Benzol drei oder mehrere Wasserstoffatome ersetzt, so muß man unterscheiden, ob die substituierenden Gruppen oder Elemente einander gleich oder voneinander verschieden sind. Sind die drei Substituenten gleichartig, z. B. $C^6H^3Cl^3$; $C^6H^3(OH)^3$; $C^6H^3(CH^3)^3$ usw., so sind drei Isomere denkbar: a) 1, 2, 3 und 1, 6, 5 (beide identisch), b) die identischen Verbindungen 1, 3, 4; 1, 5, 4; 1, 6, 4; 1, 2, 4, und

---

dürfte daher nur die Kekulésche Formel, für andere die Claussche oder die Armstrong-Baeyersche Formel in Betracht kommen.

Das Benzol selbst scheint Doppelbindungen in dem gewöhnlichen Sinne nicht zu enthalten, da die Addition von Halogenatomen, wie bereits erwähnt, nur unter bestimmten Versuchsbedingungen erfolgt und dasselbe sich gegen Kaliumpermanganat indifferent (s. S. 51) verhält. Ähnliches gilt für die Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$.

Werden den Hexahydro-Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^{10}(CO.OH)^2$, zwei und vier Atome Wasserstoff entzogen, so zeigen die hierdurch gebildeten Tetrahydro- und Dihydro-Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^8(CO.OH)^2$, bzw. $C^6H^6(CO.OH)^2$, in ihrem Verhalten die größte Ähnlichkeit mit Verbindungen, welche eine bzw. zwei Doppelbindungen enthalten, wogegen den durch Entziehung von sechs Atomen Wasserstoff gebildeten Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, Phtalsäuren, alle Eigenschaften fehlen, welche im allgemeinen die Verbindungen mit drei Doppelbindungen besitzen. Die Bindung der Kohlenstoffatome ist am festesten in den Benzoldicarbonsäuren, welche als solche den intakten Benzolkern enthalten, am lockersten bei den Dihydro- und Tetrahydroverbindungen derselben. In den Hexahydroverbindungen erreichen die Kohlenstoffatome wieder eine große Stabilität in der Bindungsweise, welche jedoch der des ursprünglichen Benzolkerns noch nicht gleichkommt.

Auch die bei den kalorimetrischen Untersuchungen über die Verbrennungswärme ermittelten thermischen Werte lehren, daß der Vorgang der Hydrierung des Benzols bei der Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff ein wesentlich anderer ist, als bei der weiteren Aufnahme von noch zwei bzw. vier weiteren Wasserstoffatomen. Die in diesen beiden letzten Stadien ermittelten thermischen Daten stehen dagegen durchaus im Einklang mit den bei der Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettkörperklasse beobachteten Werten (s. S. 88), so daß in dem Dihydrobenzol: C^6H^8, zwei, in dem Tetrahydrobenzol: C^6H^{10}, eine Doppelbindung (Äthylenbindung: $HC{=}CH$) anzunehmen ist. Das gleiche gilt für die Dihydro- und Tetrahydro-Benzoldicarbonsäuren (Stohmann).

Diese Beobachtungen würden für das Benzol und die Benzoldicarbonsäuren, unter Annahme der Clausschen Diagonalformel oder der Armstrong-Baeyerschen zentrischen Formel, dadurch eine Erklärung finden, daß bei dem Übergang in die Dihydroverbindung erst durch molekulare Umlagerung zwei, bei der Entstehung der Tetrahydroverbindung dagegen eine Doppelbindung gebildet wird.

Thiele sucht die Konstitution des Benzols, unter Zugrundelegung der Kekuléschen Benzolformel, durch Annahme von Partialvalenzen (s. S. 48), Affinitätsresten, bei den Doppelbindungen zu erklären. Diese Partialvalenzen sollen bei dem Benzol durch gegenseitige Sättigung vollständig bzw. bis auf geringe Reste verschwinden und dasselbe infolgedessen den Charakter einer gesättigten Verbindung tragen.

c) die Verbindung 1, 3, 5. Weit komplizierter gestalten sich die Isomerieverhältnisse, wenn von den drei Substituenten nur zwei gleichartig sind, oder gar alle drei voneinander verschieden sind.

Die Stellung 1, 2, 3 bezeichnet man bei den Trisubstitutionsprodukten als „benachbarte“ oder v-(vicinale), die Stellung 1, 2, 4 als „unsymmetrische“ oder as-(asymmetrische), die Stellung 1, 3, 5 als „symmetrische“ oder s-.

Kommen vier Benzolwasserstoffatome zum Ersatz durch gleichartige Substituenten, so sind ebenso wie bei den Disubstitutionsprodukten nur drei Isomerien möglich: 1, 2, 3, 4; 1, 2, 4, 5 und 1, 2, 3, 5.

Bei den Tetrasubstitutionsprodukten wird die Stellung 1, 2, 3, 4 als „benachbarte“ oder v-, die Stellung 1, 2, 4, 5 als „symmetrische“ oder s- und die Stellung 1, 2, 3, 5 als „unsymmetrische“ oder as- bezeichnet.

Für fünffach und sechsfach durch je gleiche Elemente oder Atomgruppen substituierte Benzole ist nur je eine Verbindung denkbar. Sind bei den Tetra-, Penta- und Hexasubstitutionsprodukten des Benzols die Substituenten dagegen teilweise oder vollständig ungleichartig, so gestalten sich naturgemäß die Isomerieverhältnisse in ungleich mannigfaltigerer Weise.

Die Anzahl der möglichen Isomeren aromatischer Verbindungen wird noch beträchtlich erhöht, wenn Benzolwasserstoffatome z. B. durch Alkoholradikale ersetzt werden und in letzteren weitere Substitutionen erfolgen. So kennt man z. B. von den Monochlorsubstitutionsprodukten des Methylbenzols: $C^6H^5 . CH^3$, des Toluols, nicht allein ein Ortho-, Meta- und Parachlortoluol: $C^6H^4Cl . CH^3$ (1, 2; 1, 3; 1, 4), welche sämtlich das Chloratom direkt am Benzolkern enthalten, sondern auch noch eine Verbindung $C^6H^5 . CH^2Cl$, in der das Chloratom in das als Seitenkette vorhandene Methyl: CH^3, eingetreten ist.

Die Bestimmung der relativen Stellung, welche die Substituenten in den vielfach substituierten Benzolen zueinander einnehmen, ist nur schwierig ausführbar und daher nur bei verhältnismäßig wenigen mit Sicherheit ermittelt. Einfacher liegen die Verhältnisse bei den Disubstitutionsprodukten und vielen dreifach substituierten Benzolen. Da es jedoch meist keine einfachen qualitativen Reaktionen gibt, welche ermöglichen, z. B. die Ortho-, Meta- und Paradisubstitutionsprodukte des Benzols qualitativ scharf voneinander zu unterscheiden, so ist man in der Mehrzahl der Fälle genötigt, durch möglichst glatte Prozesse die zu charakterisierende Verbindung in eine solche überzuführen, deren Konstitution sicher ermittelt ist. Als am sichersten festgestellt nimmt man gewöhnlich die Konstitution der drei Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4(CO . OH)^2$, der Phtalsäuren, an, von denen man die gewöhnliche Phtalsäure als eine Ortho- (1, 2), die Isophtalsäure als eine Meta- (1, 3) und die Terephtalsäure als eine Paraverbindung (1, 4) betrachtet. Gelingt es nun auf eine einfache, molekulare Umlagerungen ausschließende Weise, ein Disubstitutionsprodukt in eine dieser drei Säuren

überzuführen, so betrachtet man die betreffende Verbindung als zu derselben Reihe gehörig.

Für die Orthostellung der beiden Carboxylgruppen in der gewöhnlichen Phtalsäure spricht zunächst die leichte Bildungsweise derselben aus dem Naphtalin, dessen Konstitution mit hoher Wahrscheinlichkeit eine solche ist (siehe dort), daß die durch Oxydation daraus entstehende Dicarbonsäure die beiden Carboxylgruppen nur in der Ortho-(1, 2)-Stellung enthalten kann (Gräbe). Für die benachbarte Stellung der beiden CO.OH-Gruppen in der Ortho-Phtalsäure spricht auch die leichte Überführbarkeit derselben in ihr Anhydrid. Iso- und Terephtalsäure liefern dagegen keine Anhydride. Daß in der gewöhnlichen Phtalsäure und in den derselben entsprechenden Orthoverbindungen in der Tat zwei benachbarte Kohlenstoffatome des Benzolkerns die substituierenden Gruppen oder Elemente gebunden enthalten, geht auch aus der Fähigkeit dieser Verbindungen hervor, leicht einfache Kondensationsprodukte mit anderen Stoffen zu liefern.

Die Metastellung der Carboxylgruppen in der Isophtalsäure ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit aus ihrer Darstellbarkeit aus dem Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$, dem Mesitylen. In letzterer Verbindung haben, wie aus ihrer Bildungsweise aus dem Aceton (s. S. 1022) und aus dem Allylen, sowie aus ihren Substitutionsprodukten hervorgeht, die drei Methylgruppen eine symmetrische Stellung (1, 3, 5) zueinander. Oxydiert man das Mesitylen, so entsteht Mesitylensäure: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$, die ihrerseits bei der Destillation mit Ätzkalk das als Isoxylol bezeichnete Dimethylbenzol: $C^6H^4(CH^3)^2$, liefert. Nach der symmetrischen (1, 3, 5) Formel des Mesitylens kann jedoch den Methylgruppen des Isoxylols nur die Metastellung (1, 3) zukommen, die mithin auch den beiden Carboxylgruppen der aus dem Isoxylol durch Oxydation entstehenden Isophtalsäure zukommen muß (Fittig).

Für die dritte der Phtalsäuren, die Terephtalsäure, bleibt nach obigen Erörterungen nur die Para-(1, 4)-Stellung übrig.

Außer den Phtalsäuren pflegt man noch folgende Verbindungen als sichere Repräsentanten der drei isomeren Reihen der Benzoldisubstitutionsprodukte zu betrachten und sie in ähnlicher Weise wie die Phtalsäuren zu Ortsbestimmungen am Benzolkern zu benutzen:

	Ortho-(1, 2)-Reihe	Meta-(1, 3)-Reihe	Para-(1, 4)-Reihe.
$C^6H^4(CO.OH)^2$ . .	Phtalsäure,	Isophtalsäure,	Terephtalsäure,
$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ . .	Salicylsäure,	Oxybenzoësäure,	Paraoxybenzoësäure,
$C^6H^4(OH)^2$	Brenzcatechin,	Resorcin,	Hydrochinon,
$C^6H^4(CH^3)^2$ . . .	Orthoxylol,	Isoxylol,	Paraxylol.

1. Benzolderivate mit einem Benzolkern.

a) Kohlenwasserstoffe.

Die Kohlenwasserstoffe mit einem Benzolkern, das Benzol und seine Homologen, finden sich neben solchen mit zwei und mehr Benzolkernen größtenteils fertig gebildet vor in dem bei der Leuchtgasfabrikation und der Hüttenkoksdarstellung aus Steinkohlen als Nebenprodukt resultierenden Steinkohlenteer.

Benzol: C^6H^6.

Molekulargewicht: 78 (*78,05 O = 16*).

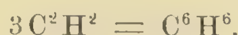
(In 100 Tln., C: 92,25; H: 7,75.)

Syn.: *Benzolum*, Phenylwasserstoff, Steinkohlenbenzin.

Geschichtliches. Das Benzol wurde im Jahre 1825 von Faraday im komprimierten Ölgas entdeckt und als *Bicarburet of hydrogen* bezeichnet. Mitscherlich erhielt es durch trockene Destillation von Benzoësäure und Ätzkalk; er bezeichnete dasselbe als „Benzin" und gab ihm die Formel C^6H^6. Der Name Benzin ist alsdann von Liebig in den gegenwärtig allgemein gebräuchlichen „Benzol" verwandelt worden. Die Auffindung des Benzols im Steinkohlenteer ist besonders das Verdienst von Leigh (1842), von A. W. Hofmann (1845) und von Mansfield (1847).

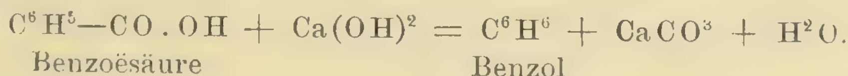
Vorkommen. Das Benzol kommt vor im Leuchtgas, in dem Steinkohlenteer (0,6 bis 0,8 Proz.), in dem Erdöl von Burmah, dem sogenannten Rangoonteer, sowie in einigen anderen Erdölen. Es tritt ferner auf unter den flüssigen Produkten der trockenen Destillation zahlreicher, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen. Nach F. Lüdy sind auch in der Sumatrabenzoe Spuren von Benzol enthalten.

Synthetisch entsteht das Benzol, neben anderen aromatischen Kohlenwasserstoffen, aus dem Acetylen, wenn letzteres durch Glasröhren geleitet wird, die bis zur Erweichungstemperatur des Glases erhitzt werden (Berthelot):



$$3C^2H^2 = C^6H^6.$$

Darstellung. Chemisch rein gewinnt man das Benzol durch trockene Destillation eines innigen Gemenges aus 1 Tl. Benzoesäure und 3 Tln. Calciumhydroxyd (Mitscherlich):



$$\underset{\text{Benzoësäure}}{C^6H^5{-}CO.OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + CaCO^3 + H^2O.$$

Das mit etwas Kalilauge gewaschene Destillat ist, nach dem Entwässern mit Chlorcalcium, durch Rektifikation zu reinigen.

Das im Handel befindliche Benzol wird fast ausschließlich aus dem Steinkohlenteer gewonnen, in welchem es sich mit mehreren seiner Homologen, mit festen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, Anilin- und Pyridinbasen usw. findet. Um einzelne der zahlreichen Stoffe zu gewinnen, die in dem Steinkohlenteer (s. S. 148) enthalten sind, wird derselbe in großen, eisernen, zylindrischen Kesseln der Destillation unterworfen und werden dabei die übergehenden Produkte nach ihren Siedepunkten und ihren spezifischen Gewichten gesondert. Das Destillat wird gewöhnlich zunächst in drei Hauptfraktionen zerlegt:

I. Leichtes Steinkohlenteeröl (3 bis 5 Proz.), bis etwa 160° übergehend, ist leichter als Wasser; es enthält besonders das Benzol: C^6H^6, und dessen Homologe: Toluol: $C^6H^5.CH^3$, Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, Cymol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$, Thiophen: C^4H^4S, und seine Homologen usw.

II. Schweres Steinkohlenteeröl, zwischen 160 und 300° siedend, ist spezifisch schwerer als Wasser; es enthält besonders Phenol: $C^6H^5.OH$, Kresole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Phlorole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, Cumaron: C^8H^6O, Anilin: C^6H^5

. NH^2, Pyridinbasen: $C^nH^{2n-5}N$, Chinolinbasen: $C^nH^{2n-11}N$, Styrol: C^8H^8, Inden: C^9H^8, Naphtalin: $C^{10}H^8$, usw.

Das schwere Steinkohlenteeröl wird meist durch Fraktionierung noch in Carbolöl (Mittelöl, 8 bis 10 Proz.) von 160 bis 230°, Schweröl (8 bis 10 Proz.) von 230 bis 270° und Anthracenöl (16 bis 20 Proz.) über 270° zerlegt.

III. Feste Kohlenwasserstoffe, zwischen 300 und 400° siedend; vorwiegend enthaltend: Naphtalin: $C^{10}H^8$, Acenaphten: $C^{12}H^{10}$, Fluoren: $C^{13}H^{10}$, Anthracen: $C^{14}H^{10}$, Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, Pyren: $C^{16}H^{10}$, Chrysen: $C^{18}H^{12}$, usw.

Der etwa 60 Proz. betragende Destillationsrückstand, der sich zu einem Drittel aus graphitartigem Kohlenstoff zusammensetzt, dient zur Herstellung von Steinkohlen-Briketts, sowie zur Darstellung von Steinkohlenpech und Asphalt.

Die Ausbeuten an den wichtigeren Teerbestandteilen betragen für 100 Tle. Teer: Benzol und dessen Homologe 2,5; Phenol und dessen Homologe 2; Pyridinbasen 0,25; Naphtalin 6; Anthracen 2; schwere Öle, die zur Holzimprägnation und zum Anstrich (Carbolineum) dienen, 20 Tle.

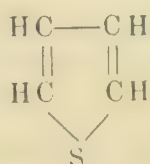
Um das Benzol aus dem leichten Steinkohlenteeröl zu gewinnen, behandelt man letzteres zur Entfernung beigemengter Basen, Phenole usw. nacheinander mit etwa 5 Proz. konzentrierter Schwefelsäure [1]), 1 bis 2 Proz. starker

---

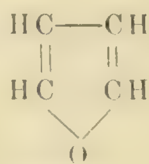
[1]) Die Schwefelsäure nimmt neben anderen Produkten auch das in dem Rohbenzol enthaltene, 1883 von V. Meyer entdeckte, auch im Braunkohlenteer enthaltene Thiophen: C^4H^4S, auf. Durch Verdünnen mit dem zwei- oder dreifachen Volum Wasser und Destillieren im Dampfstrome kann das Thiophen hieraus gewonnen werden. Auch durch Neutralisation obiger, zuvor mit Wasser verdünnter Schwefelsäure mit Bleicarbonat und Destillation des hierdurch gebildeten thiophensulfosauren Bleies mit Chlorammonium läßt sich das Thiophen isolieren. Wird 1 kg thiophenhaltiges Benzol mit der Lösung von 40 g Quecksilberoxyd in 300 ccm Wasser und 40 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stunde lang gekocht, so scheidet sich das Thiophen als $C^4H^4S(CH^3—CO.OHg)Hg.OH$ ab (Dimroth).

Künstlich wird das Thiophen erhalten durch Leiten von Äthylen, Leuchtgas oder Ligroindampf über erhitzten Schwefelkies, sowie durch trockene Destillation eines Gemisches gleicher Teile Natriumsuccinat und P^2S^3 (Volhard, Erdmann).

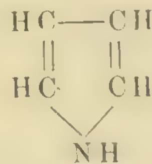
Farblose, in Wasser unlösliche, bei 84° siedende, benzolartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,062 bei 23°. Mit Schwefelsäure und wenig Isatin gemischt, liefert es eine intensiv blaue Färbung (vgl. S. 113). Da das käufliche Steinkohlenbenzol gewöhnlich noch kleine Mengen von Thiophen enthält, so liefert auch dieses die gleiche Blaufärbung. In seinen Abkömmlingen, sowie in dem Verhalten gegen Agenzien zeigt das Thiophen große Ähnlichkeit mit dem Benzol. In seiner Konstitution stellt es sich dem Pyrrol: $C^4H^4.NH$ (s. dort), und dem Furfuran: C^4H^4O, einer im Fichtenholzteer enthaltenen, auch durch Destillation von brenzschleimsaurem Baryum mit Natronkalk darstellbaren, bei 32° siedenden Flüssigkeit zur Seite:



Thiophen



Furfuran



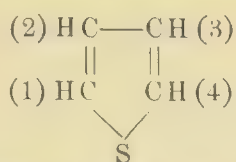
Pyrrol.

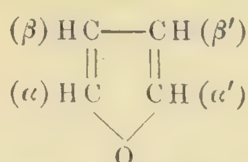
Zur Unterscheidung der von dem Thiophen, Furfuran und Pyrrol sich ableitenden isomeren Derivate bezeichnet man die substituierbaren Wasserstoffatome, bzw. die jenen entsprechenden Kohlenstoffatome mit 1, 2, 3, 4 oder mit α, α', β, β':

Natronlauge und wäscht es schließlich mit Wasser. Das so gereinigte Produkt wird in den Coupierschen Apparaten, welche nach einem ähnlichen Prinzip eingerichtet sind wie die zur Alkoholrektifikation dienenden Kolonnenapparate, einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen. Das hierbei zwischen 80 und 90° Übergehende, welches hauptsächlich aus einem Gemisch von Benzol mit Toluol besteht, wird hierauf durch starke Abkühlung zur Kristallisation gebracht und das flüssig bleibende Toluol durch Absaugen und Abpressen von den ausgeschiedenen Benzolkristallen getrennt. Durch Wiederholung dieser Operation mit den wieder geschmolzenen Benzolkristallen lassen sich dieselben in nahezu vollständiger Reinheit erhalten.

Eigenschaften. Das Benzol ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, leicht bewegliche, eigenartig riechende Flüssigkeit, welche entzündet mit leuchtender, stark rußender Flamme verbrennt. Es siedet bei 80,5° und erstarrt gegen 0° zu großen rhombischen Kristallblättern, die bei + 5,4° schmelzen. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,8841. Die Dampfdichte wurde als 2,675 ermittelt. In Wasser ist es nahezu unlöslich, dagegen mischt es sich mit absolutem Alkohol, Äther, Methylalkohol, Aceton usw. Phosphor und Schwefel sind in Benzol etwas löslich; in noch reichlicherer Menge werden gelöst Jod, Fette, Harze, ätherische Öle, verschiedene Alkaloide usw.

Mit Pikrinsäure verbindet sich das Benzol zu einer in hellgelben, glänzenden Kristallen sich abscheidenden Verbindung: $C^6H^6 + C^6H^2(NO^2)^3 . OH$. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 280° wird das Benzol in Hexahydrobenzol: C^6H^{12}, eine bei 80,5° siedende farblose Flüssigkeit, verwandelt. Ein beträchtlicher Teil des Hexahydrobenzols geht jedoch hierbei durch molekulare Umlagerung in das bei 70° siedende Methyl-Pentamethylen (s. S. 159) über. Letztere Verbindungen finden sich neben Hexahydrotoluol: C^7H^{14} (Siedep. 101°), Hexahydroxylol: C^8H^{16} (Siedep. 120 bis 125°), und anderen Kohlenwasserstoffen im kaukasischen Petroleum und in anderen Petroleumsorten (s. dort). Durch oxydierende Agenzien wird das Benzol nur wenig angegriffen; Kaliumpermanganat erzeugt neben anderen Produkten Oxalsäure; Braunstein und Schwefelsäure bilden etwas Benzoesäure, Phtal-





Die Stellungen 1 und 4 oder α und α', sowie 2 und 3 oder β und β' sind gleichwertig.

Von den Thiophenderivaten sind das thiophensulfosaure Natrium: $C^4H^3S—SO^3Na$, ein in weißen Blättchen kristallisierendes Salz von schwachem, unangenehmem Geruch, und das Thiophendijodid: $C^4H^2J^2S$, arzneilich empfohlen worden. Letztere Verbindung entsteht durch Einwirkung von Jod (4 Atome) und gelbem Quecksilberoxyd (1 Mol.) auf Thiophen; farblose, eigenartig riechende, bei 40,5° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Äther und heißem Alkohol sind. Antisepticum. Die gleiche Verwendung findet das Tetrabromthiophen: C^4Br^4S, welches durch direkte Einwirkung von Brom auf Thiophen gebildet wird. Farblose, meist jedoch gelb gefärbte, bei 112° schmelzende Nadeln.

Als Abkömmlinge des Furfurans oder Furans sind das Furfurol: $C^4H^3O—CHO$ (α-Furol), s. S. 1000, die Brenzschleimsäure: $C^4H^3O—CO . OH$ (α-Furfurancarbonsäure), s. S. 609, das Methylfurfuran: $C^4H^3O . CH^3$, und das Dimethylfurfuran: $C^4H^2O(CH^3)^2$, s. S. 1001, anzusehen.

säure, Ameisensäure usw.; Ozon führt das Benzol in gelatinöses Benzoltriozonid: $C^6H^6O^9$, über. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt eine geringe Menge von Phenol: $C^6H^5 . OH$. Letztere Verbindung entsteht auch in kleiner Menge aus dem Benzol beim Schütteln desselben mit Natriumhydroxyd und Luft.

Mit Kalium und Natrium verbindet sich das Benzol, unter Entwickelung von Wasserstoff, erst bei 240 bis 250° zu schwarzen, explosiven Stoffen. Durch stark glühende Röhren geleitet, geht es zum Teil in Diphenyl: $C^6H^5 . C^6H^5$, und in andere Kohlenwasserstoffe über.

Von den Produkten, die bei der Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure aus dem Benzol gebildet werden, wird später die Rede sein. Über die Erkennung des Benzols und seine Unterscheidung von dem Petroleumbenzin s. S. 113.

Anwendung. Das Benzol dient im Verein mit dem Toluol als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Anilinfarbstoffe und anderer aromatischer Verbindungen. Es findet ferner Verwendung als Lösungsmittel für zahlreiche organische Stoffe.

Homologe des Benzols.

(Alkylbenzole.)

Werden in dem Benzol ein oder mehrere Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale ersetzt, so entstehen Homologe des Benzols, welche bezüglich ihrer Eigenschaften eine große Ähnlichkeit mit letzterem zeigen, in gewisser Beziehung sich jedoch auch den Ethanen anreihen, z. B.:

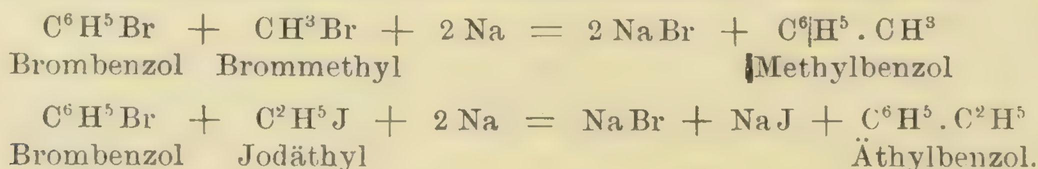


$C^6H^5 . CH^3$	$C^6H^4(CH^3)^2$	$C^6H^5 . C^2H^5$	$C^6H^3(CH^3)^3$
Methylbenzol	Dimethylbenzol	Äthylbenzol	Trimethylbenzol.

Von diesen Homologen des Benzols, welche sich größtenteils im Steinkohlenteer vorfinden, existieren zahlreiche Isomere; die Ursache hiervon ist einesteils zu suchen in einer Isomerie der substituierenden Alkoholradikale, z. B.: $C^6H^4(CH^3)^2$ und $C^6H^5 . C^2H^5$, anderenteils bei den Di- und Trialkylbenzolen in der relativen Stellung der Substituenten am Benzolkern, z. B.: Ortho-(1, 2), Meta-(1, 3) und Para-(1, 4)-Dimethylbenzol: $C^6H^4(CH^3)^2$.

Zur künstlichen Darstellung der Homologen des Benzols dienen besonders folgende allgemeine Bildungsweisen:

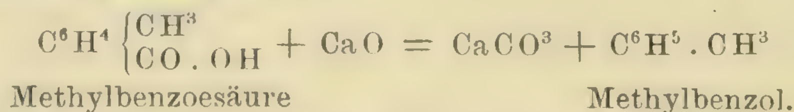
Die Monoalkylbenzole lassen sich ohne Ausnahme darstellen: 1. Indem man zu einer Lösung von Brombenzol und der Jod- oder Bromverbindungen des in den Benzolkern einzuführenden einwertigen Alkoholradikals (Alkyls) in wasserfreiem Äther, allmählich dünne Scheiben von Natrium einträgt und schließlich das Gemisch erwärmt (Fittig), z. B.:



$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Brommethyl}}{CH^3Br} + 2\,Na = 2\,NaBr + \underset{\text{Methylbenzol}}{C^6H^5 . CH^3}$$

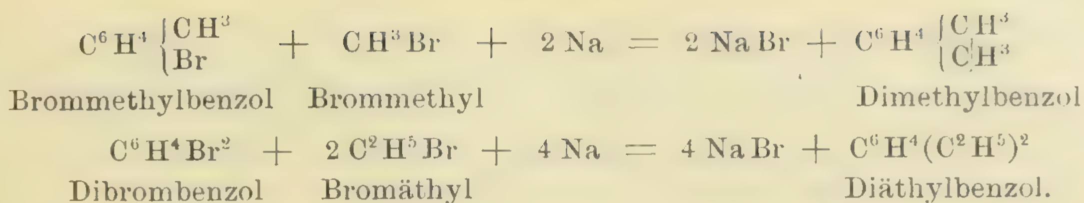
$$\underset{\text{Brombenzol}}{C^6H^5Br} + \underset{\text{Jodäthyl}}{C^2H^5J} + 2\,Na = NaBr + NaJ + \underset{\text{Äthylbenzol.}}{C^6H^5 . C^2H^5}$$

2. Durch trockene Destillation eines Gemisches von alkylsubstituierten Benzoesäuren mit Ätzkalk, z. B.:



$$\underset{\text{Methylbenzoesäure}}{C^6H^4\begin{cases}CH^3\\ CO . OH\end{cases}} + CaO = CaCO^3 + \underset{\text{Methylbenzol.}}{C^6H^5 . CH^3}$$

Die Dialkylbenzole lassen sich aus den Monobromsubstitutionsprodukten der Monoalkylbenzole oder aus Dibrombenzol in derselben Weise darstellen wie die Monoalkylbenzole aus Monobrombenzol, z. B.:



$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\Br\end{cases} + CH^3Br + 2\,Na = 2\,NaBr + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases}$$

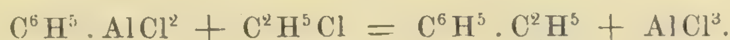
Brommethylbenzol Brommethyl Dimethylbenzol

$$C^6H^4Br^2 + 2\,C^2H^5Br + 4\,Na = 4\,NaBr + C^6H^4(C^2H^5)^2$$

Dibrombenzol Bromäthyl Diäthylbenzol.

In analoger Weise sind auch die Tri- und Tetraalkylbenzole darstellbar.

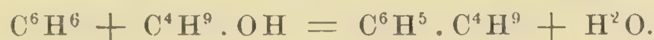
Die Einführung eines oder mehrerer Alkoholradikale in den Benzolkern gelingt auch beim Kochen von Benzol mit Alkylhaloiden bei Gegenwart von etwas Aluminiumchlorid oder Zinkchlorid (Friedel, Crafts). Vermutlich entstehen hierbei zunächst metallhaltige Verbindungen des Benzols, vielleicht $C^6H^5.AlCl^2$ und $C^6H^5.ZnCl$, die alsdann ihrerseits auf die Alkylhaloide einwirken, z. B.:



$$C^6H^5.AlCl^2 + C^2H^5Cl = C^6H^5.C^2H^5 + AlCl^3.$$

Meist bleibt hierbei die Substitution bei dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch Alkyl nicht stehen, sondern es findet gleichzeitig auch die Bildung von zwei- und mehrfach substituierten Benzolen statt.

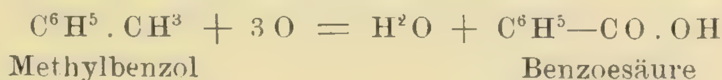
Auch Alkohole vermögen bisweilen beim Erhitzen mit Benzol und Chlorzink auf 270 bis 300° alkylierte Benzole zu bilden (Goldschmidt), z. B.:



$$C^6H^6 + C^4H^9.OH = C^6H^5.C^4H^9 + H^2O.$$

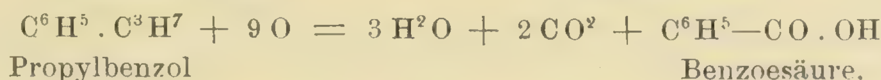
Die Alkylbenzole bilden, mit Ausnahme weniger fester Stoffe, farblose, leicht bewegliche, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten von eigenartigem Geruch. In Wasser sind sie unlöslich, löslich dagegen in absolutem Alkohol und in Äther.

Die Monoalkylbenzole liefern bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure oder mit Chromsäurelösung sämtlich Benzoesäure: $C^6H^5—CO.OH$, indem die von dem betreffenden Alkoholradikal gebildete Seitenkette, gleichgültig ob dieselbe ein oder mehrere Kohlenstoffatome enthält, in Carboxyl: CO.OH, verwandelt wird, z. B.:



$$C^6H^5.CH^3 + 3\,O = H^2O + C^6H^5—CO.OH$$

Methylbenzol Benzoesäure

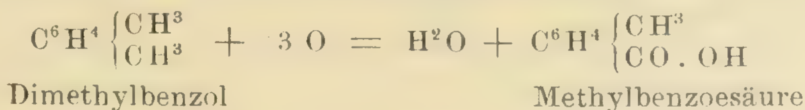


$$C^6H^5.C^3H^7 + 9\,O = 3\,H^2O + 2\,CO^2 + C^6H^5—CO.OH$$

Propylbenzol Benzoesäure.

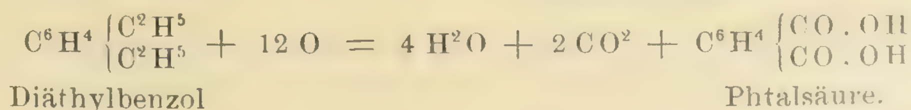
Tritt somit Benzoesäure als Oxydationsprodukt eines Alkylbenzols auf, so wird hierdurch der Beweis geliefert, daß in demselben nur eine Seitenkette vorhanden ist.

Die Dialkylbenzole werden durch verdünnte Salpetersäure zunächst zu Alkylbenzoesäuren oxydiert, wogegen Chromsäure und andere energische Oxydationsmittel aus den Meta-(1, 3)-Verbindungen Isophtalsäure, aus den Para-(1, 4)-Verbindungen Terephtalsäure erzeugen, während die Ortho-(1, 2)-Verbindungen zunächst Ortho-(1, 2)-Phtalsäure bilden, die jedoch allmählich bei weiterer Oxydation meist vollständig zerstört wird, z. B.:



$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^3\end{cases} + 3\,O = H^2O + C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$$

Dimethylbenzol Methylbenzoesäure



$$C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} + 12\,O = 4\,H^2O + 2\,CO^2 + C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$$

Diäthylbenzol Phtalsäure.

Die Trialkylbenzole liefern bei der Oxydation zunächst Dialkylbenzoesäuren, bei weiterer Oxydation Alkylphtalsäuren und schließlich Benzoitricarbonsäuren. Es läßt sich mithin auch bei den Di- und Trialkylbenzolen aus der Natur der Oxydationsprodukte ein Rückschluß ziehen auf die Anzahl der im Benzolkern befindlichen Seitenketten.

Von den Homologen des Benzols sind bekannt die Kohlenwasserstoffe:



$$C^7H^8,\ C^8H^{10},\ C^9H^{12},\ C^{10}H^{14},\ C^{11}H^{16},\ C^{12}H^{18}\ \text{usw.}$$

Kohlenwasserstoff C^7H^8.

Von der Formel C^7H^8 existiert nur ein Kohlenwasserstoff, das Methylbenzol oder Toluol: $C^6H^5 . CH^3$.

Toluol: $C^6H^5 . CH^3$ (Methylbenzol), findet sich im Steinkohlenteer, im Holzteer und im animalischen Teer, sowie im Steinöl von Birma (Hinterindien) und von Galizien. Es entsteht bei der trockenen Destillation des Tolubalsams (Deville), des Drachenblutes (Glénard, Boudault), des Fichtenharzes (Pelletier) usw.; bei der Destillation der Toluylsäure: $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ CO.OH \end{cases}$, mit Ätzkalk (Noad), sowie bei der Einwirkung von Natrium auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Brommethyl (s. oben). Dargestellt wird es gewöhnlich durch wiederholte Fraktionierung des leichten Steinkohlenteeröls (s. S. 1029). Letzteres Toluol enthält kleine Mengen des dem Thiophen sehr ähnlichen Methylthiophens: $C^4H^3(CH^3)S$ (Thiotolen), welches bei 113° siedet.

Das Toluol ist eine farblose, leicht bewegliche, dem Benzol sehr ähnliche Flüssigkeit von 0,8723 spez. Gew. bei 15°, welche bei 110,8° siedet. Es schmilzt bei — 93,2°. Bei der Oxydation liefert es Benzoesäure, bei der Reduktion durch Jodwasserstoff (bei 280°) Hexahydrotoluol: C^7H^{14}. Letzteres findet sich im kaukasischen und galizischen Steinöl als eine farblose, gegen 101° siedende Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoffe: C^8H^{10}.

Von den Kohlenwasserstoffen: C^8H^{10}, existieren vier Isomere, nämlich drei Dimethylbenzole: $C^6H^4(CH^3)^2$, und ein Athylbenzol: $C^6H^5 . C^2H^5$.

Die drei isomeren Dimethylbenzole oder Xylole finden sich in dem bei 136 bis 140° siedenden Anteile des Steinkohlenteeröls (Orthoxylol 10 Proz., Metaxylol 70 Proz. und Paraxylol 20 Proz.), sowie im galizischen Petroleum und in dem Erdöl von Birma.

Wegen der geringen Unterschiede in den Siedepunkten sind die drei Xylole aus dem Steinkohlenteeröl nicht durch fraktionierte Destillation rein darstellbar. Zu ihrer Reindarstellung dienen die im vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen. Das Ortho-(1, 2)-Xylol siedet bei 141 bis 142°; es erstarrt bei — 45° und hat bei 15° ein spez. Gew. von 0,882. Das Iso- oder Meta-(1, 3)-Xylol siedet bei 139° und das Para-(1, 4)-Xylol bei 138°. Letztere Verbindung, welche auch bei der Destillation von Campher mit $ZnCl^2$ gebildet wird, erstarrt in der Kälte zu monoklinen, bei + 15° schmelzenden Tafeln, während das Metaxylol bei — 80° noch flüssig ist. Das spez. Gew. des Metaxylols beträgt bei 15° 0,869, das des Paraxylols 0,866.

Äthylbenzol: $C^6H^5 . C^2H^5$, ist im Steinkohlenteer und im animalischen Teer enthalten; künstlich wird es aus Brombenzol, Bromäthyl und Natrium, sowie durch Reduktion des Styrols als eine farblose, bei 134 bis 136° siedende

Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,878 bei 15° dargestellt. Dasselbe erstarrt bei — 93,2°.

Kohlenwasserstoffe: C^9H^{12}.

Von der Formel C^9H^{12} existieren acht Isomere:

$C^6H^3(CH^3)^3$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$	$C^6H^5 . C^3H^7$
Trimethylbenzole (drei Isomere)	Methyl-Äthylbenzole (drei Isomere)	Propylbenzole (zwei Isomere).

Mesitylen: $C^6H^3(CH^3)^3$, symmetrisches (1, 3, 5) Trimethylbenzol, findet sich neben Pseudocumol im Steinkohlenteeröl und im amerikanischen Petroleum. Es wird gebildet bei der Destillation gleicher Volume Aceton und konzentrierter Schwefelsäure (s. S. 372 u. S. 1022), sowie einer Lösung von Allylen in Schwefelsäure. Dasselbe ist eine farblose, bei 164° siedende Flüssigkeit von 0,868 spez. Gew. Mesitylen schmilzt bei — 57,5°.

Pseudocumol: $C^6H^3(CH^3)^3$, unsymmetrisches (1, 3, 4) Trimethylbenzol, kommt ebenfalls im Steinkohlenteeröl, neben Normal-Decan: $C^{10}H^{22}$, vor. Es siedet bei 168°. Spez. Gew. bei 15° 0,881.

Das dritte Trimethylbenzol: $C^6H^3(CH^3)^3$ (1, 2, 3), wird durch Destillation des Calciumsalzes der Isodurylsäure erhalten: Hemimellithol. Es siedet bei 175°.

Die Methyl-Äthylbenzole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^2H^5\end{cases}$, sind nur durch Synthese darstellbar. Die Meta-(1, 3)-Verbindung siedet bei 159°; die Para-(1, 4)-Verbindung bei 161 bis 162°; die Ortho-(1, 2)-Verbindung bei 158 bis 159°.

Das Normal-Propylbenzol: $C^6H^5 . C^3H^7$, synthetisch aus Brombenzol, Propylbenzol und Natrium dargestellt, siedet bei 158°. Das Isopropylbenzol: $C^6H^5 . C^3H^7$, gewöhnlich Cumol genannt, wird als eine bei 153° siedende Flüssigkeit erhalten bei der Destillation von Cuminsäure mit Ätzkalk, sowie bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Benzol und Normal-Propyljodid (unter Umlagerung) oder Isopropyljodid.

Kohlenwasserstoffe: $C^{10}H^{14}$.

Von den zahlreichen der Theorie nach möglichen Kohlenwasserstoffen $C^{10}H^{14}$ seien erwähnt:

Durol: $C^6H^2(CH^3)^4$ (1, 2, 4, 5), Tetramethylbenzol, ist ein kristallinischer, im Steinkohlenteer vorkommender, bei 80° schmelzender Stoff. Ein hiermit isomeres, flüssiges Tetramethylbenzol (1, 2, 3, 5), Isodurol, siedet bei 196°; ein zweites, ebenfalls flüssiges Tetramethylbenzol (1, 2, 3, 4), Prehnitol, siedet bei 202 bis 204°.

Äthyl-Dimethylbenzol: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\C^2H^5\end{cases}$ (1, 3, 5), siedet bei 185°; Diäthylbenzol: $C^6H^4(C^2H^5)^2$ (1, 4), bei 182°.

Ortho-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 2), siedet bei 181 bis 182°; Meta-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), bei 176 bis 177,5°. Para-Methyl-Normal-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4), bei 177,3°.

Para-Methyl-Iso-Propylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 4)[1].

Syn.: Para-Cymol, Cymen, Thymylwasserstoff, Isopropyltoluol.

Das Para-Cymol, gewöhnlich schlechtweg Cymol genannt, findet sich in einigen ätherischen Ölen, z. B. im römischen Kümmelöl, dem Öl von *Cuminum cyminum* (Cahours, Gerhardt), in dem Öl der Samen von *Cicuta virosa* (Trapp), von *Thymus vulgaris* (Lallemand), von *Ptychotis ajowan* (H. Müller), von *Myristica moschata* (Wright, Gladstone), im Wurmsamenöl, im Eucalyptusöl (Faust, Homeyer), im Quendelöl (Fabre), im ätherischen Öl von *Monarda punctata* und *M. fistulosa* (Schumann, Kremers) usw. Das Cymol bildet ferner einen Hauptbestandteil des Öles, welches bei der Darstellung der Sulfit-Cellulose (s. S. 902) aus Tannenholz gewonnen wird (Klason).

Para-Cymol wird gebildet bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid (Pott) oder von Phosphorpentachlorid und alsdann von Natriumamalgam auf Thymol und auf Carvacrol (Carstangen); durch kurzes Erwärmen von Sabinol mit Salzsäure von 10 Proz. (Fromm); durch Destillation von zwei Tln. Campher (oder den damit isomeren Bestandteilen des Wurmsamen- und Wermutöls) mit 1 Tl. Phosphorpentasulfid (Pott), oder auch von Campher mit Chlorzink oder mit Phosphorsäureanhydrid (Gerhardt, Dumas); durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure (Richter) oder von Jod (Kekulé) auf Terpentinöl und auf andere Terpene; durch Kochen von Cuminalkohol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2.OH\end{cases}$, oder von Cuminol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH:O\end{cases}$, mit Zinkstaub (Kraut); durch Erhitzen von Parabromtoluol: $C^6H^4Br.CH^3$, und Normal-Propylbromid mit Natrium — hierbei findet eine Umlagerung von Normalpropyl zu Isopropyl statt — (Fittig u. a.) usw.

Das Cymol bildet eine farblose, angenehm riechende, bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,8678 bei 12°. Es schmilzt bei — 73°. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht es in Paratoluylsäure und Terephtalsäure über. Konzentrierte Schwefelsäure führt es beim Erwärmen in eine Cymolsulfosäure: $C^{10}H^{13}.SO^3H$, über, deren Baryumsalz: $(C^{10}H^{13}.SO^3)^2Ba + 3H^2O$, in glänzenden, schwer löslichen Blättchen kristallisiert. Die Derivate des Para-Cymols erleiden insofern häufig molekulare Umlagerungen, als die Isopropylgruppe in Normalpropyl und letzteres wieder in Isopropyl umgewandelt wird.

Das Meta-Methyl-Isopropylbenzol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\C^3H^7\end{cases}$ (1, 3), findet sich als eine bei 174 bis 175° siedende Flüssigkeit in den Produkten der trockenen Destillation des Fichtenharzes (Kelbe.) Es entsteht bei der Einwirkung von P^2O^5 auf Fenchon, sowie durch Umwandlung von Carvestren und Sylvestren. Das Ortho-Methyl-Isopropylbenzol (1, 2) siedet bei 181 bis 182°.

Normal-Butylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, siedet bei 180°; Isobutylbenzol: $C^6H^5.C^4H^9$, bei 170°. Sie entstehen durch Einwirkung von Natrium auf C^6H^5Br und Butyl-, bezüglich Isobutylbromid. Tertiäres Butylbenzol siedet bei 167°.

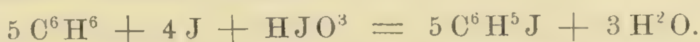
Die Kohlenwasserstoffe $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$ sind bis jetzt wenig untersucht. Pentamethylbenzol: $C^6H(CH^3)^5$, schmilzt bei 53°, Hexamethylbenzol: $C^6(CH^3)^6$, bei 164°. Beide entstehen durch Einwirkung von $AlCl^3$ auf $C^6H^5.CH^3$ und CH^3Cl. Hexäthylbenzol: $C^6(C^2H^5)^6$, bildet monokline, bei 126° schmelzende Prismen.

---

[1]) Früher als Para-Methyl-Normal-Propylbenzol betrachtet.

b) Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen.

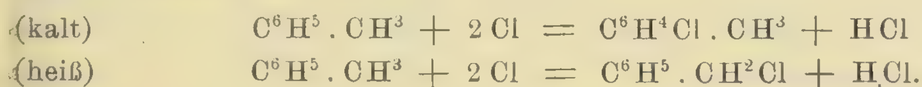
Sowohl in dem Benzol, als auch in seinen Homologen können durch Einwirkung von Chlor oder Brom leicht ein oder mehrere Wasserstoffatome direkt durch Halogenatome ersetzt werden. Die substituierende Einwirkung des Chlors wird wesentlich gefördert durch die Gegenwart von etwas Jod, Eisenchlorid, Aluminiumchlorid oder von Molybdänpentachlorid. Letztere Stoffe dienen als Überträger des Chlors, indem sie sich damit zu Verbindungen vereinigen, welche sehr leicht einen Teil ihres Chlorgehaltes wieder abgeben. Jodsubstitutionsprodukte des Benzols entstehen nur dann durch direkte Einwirkung, wenn Benzol mit Jod und etwas Eisenchlorid (L. Meyer) oder mit Jod und Jodsäure (Kekulé) erhitzt wird:



$$5\,C^6H^6 + 4\,J + HJO^3 = 5\,C^6H^5J + 3\,H^2O.$$

Die Halogensubstitutionsprodukte des Benzols, ebenso wie die seiner Homologen, in denen Wasserstoffatome am Benzolkern durch Halogen ersetzt sind, zeichnen sich durch eine große Beständigkeit gegen Kalilauge und Silberoxyd aus, indem selbst in der Kochhitze durch letztere Verbindungen kein Austausch der Halogenatome gegen OH bewirkt wird — Unterschied von den Halogensubstitutionsprodukten der Ethane —. Dieser Austausch findet dagegen leicht durch Schmelzen mit Kalihydrat statt.

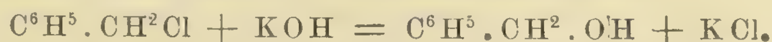
Wirken Chlor und Brom auf Alkylbenzole ein, so findet in der Kälte nur eine Substitution am Benzolkern statt, wogegen in der Wärme (bei Siedetemperatur des betreffenden Kohlenwasserstoffs) nur eine Substitution in der Seitenkette bewirkt wird, z. B.:



(kalt) $C^6H^5.CH^3 + 2\,Cl = C^6H^4Cl.CH^3 + HCl$

(heiß) $C^6H^5.CH^3 + 2\,Cl = C^6H^5.CH^2Cl + HCl.$

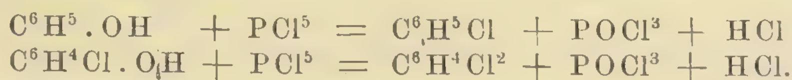
Die in der Seitenkette eingetretenen Halogenatome zeigen gegen Kalilauge das gleiche Verhalten wie die halogenisierten Fettkörper, d. h. sie werden hierdurch direkt gegen OH ausgetauscht, z. B.:



$$C^6H^5.CH^2Cl + KOH = C^6H^5.CH^2.OH + KCl.$$

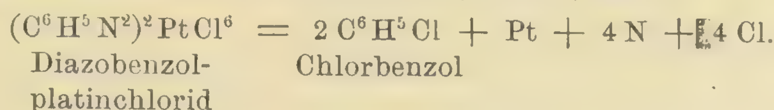
Zur Darstellung von Halogenderivaten des Benzols und seiner Homologen dienen ferner folgende allgemeine Bildungsweisen:

1. Einwirkung der Halogenverbindungen des Phosphors auf die Hydroxylverbindungen der betreffenden Kohlenwasserstoffe, die Phenole (Cahours, Gerhardt, Kekulé), z. B.:



$$C^6H^5.OH + PCl^5 = C^6H^5Cl + POCl^3 + HCl$$
$$C^6H^4Cl.OH + PCl^5 = C^6H^4Cl^2 + POCl^3 + HCl.$$

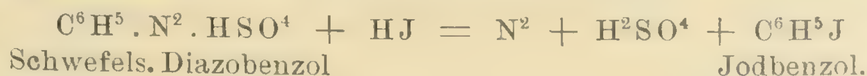
2. Destillation der Platindoppelchloride oder der Platindoppelbromide der Diazoverbindungen (s. dort) mit Soda (Griess), z. B.:



$$(C^6H^5N^2)^2PtCl^6 = 2\,C^6H^5Cl + Pt + 4\,N + 4\,Cl.$$

Diazobenzolplatinchlorid — Chlorbenzol

Die Jodsubstitutionsprodukte entstehen bereits beim Kochen der schwefelsauren Salze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoffsäure oder Jodkalium (Griess), z. B.:



$$C^6H^5.N^2.HSO^4 + HJ = N^2 + H^2SO^4 + C^6H^5J$$

Schwefels. Diazobenzol — Jodbenzol.

In ähnlicher Weise entstehen die Fluorsubstitutionsprodukte beim Erwärmen der verdünnten wässerigen Lösungen der Diazoniumchloride mit Flußsäure.

Beim Kochen mit Kupferchlorür bzw. Kupferbromür werden die Diazoverbindungen in die entsprechenden Chlor- bzw. Bromsubstitutionsprodukte verwandelt (Sandmeyer). Unter denselben Bedingungen liefern die halogensubstituierten Diazoverbindungen Dihalogensubstitutionsprodukte, z. B. Diazochlorbenzol: $C^6H^4Cl.N^2$, das Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, usw.

3. Überführung halogensubstituierter Nitro- oder Amidoverbindungen in Diazoverbindungen und Ersetzen der Diazogruppe: —N=N—, durch Wasserstoff — Kochen mit absolutem Alkohol — (Griess), z. B.:

$$C^6H^3Br^2.N^2.HSO^4 + C^2H^5.OH = N^2 + H^2SO^4 + C^2H^4O + C^6H^4Br^2$$

Schwefelsaures Diazodibrombenzol; Aldehyd; Dibrombenzol.

4. Erhitzen von halogensubstituierten Benzoesäuren mit Ätzkalk, z. B.:

$$C^6H^4Cl—CO.OH + CaO = CaCO^3 + C^6H^5Cl$$

Chlorbenzoesäure; Chlorbenzol.

Chlorbenzol: C^6H^5Cl, Phenylchlorür, bereitet durch Einwirkung von Chlor auf kaltes, jodhaltiges Benzol oder von PCl^5 auf Phenol: $C^6H^5.OH$, ist eine farblose, bei 132° siedende Flüssigkeit. Schmelzp. —45°. Brombenzol: C^6H^5Br, Phenylbromür, siedet bei 155°; Jodbenzol: C^6H^5J, Phenyljodür, bei 188°; Fluorbenzol: C^6H^5F, Phenylfluorür, bei 85°.

Leitet man in die Lösung des Jodbenzols in Chloroform Chlor ein, so entsteht gelbes, kristallinisches Phenyljodidchlorid: $C^6H^5.JCl^2$. Durch Digestion mit Wasser oder besser mit Ätzalkalien geht letzteres in Jodosobenzol: $C^6H^5.JO$, ein amorphes, gelbes Pulver, über, welches sich leicht mit Säuren zu Salzen verbindet und ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther ist. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Jodosobenzol in Jodbenzol: C^6H^5J, und Jodobenzol: $C^6H^5.JO^2$; lange, weiße Nadeln (aus siedendem Wasser oder aus Eisessig), die bei 230° explodieren.

Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Jodosobenzol und Jodobenzol resultiert stark alkalisch reagierendes, nur in wässeriger Lösung bekanntes Diphenyljodoniumhydroxyd: $(C^6H^5)^2=J.OH$. Jodkalium fällt aus dieser Lösung gelbliches, kristallinisches Diphenyljodoniumjodid: $(C^6H^5)^2=J.J$ (V. Meyer).

Ortho-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, entsteht neben viel Para-Dichlorbenzol beim Chlorieren von jodhaltigem Benzol, es siedet bei 179°. Meta-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, aus 1, 3-Chloranilin: $C^6H^4Cl.NH^2$, bereitet, siedet bei 172°. Para-Dichlorbenzol: $C^6H^4Cl^2$, bildet monokline, bei 53° schmelzende Nadeln; es siedet bei 172°. Ortho-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, siedet bei 224°; Meta-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, bei 219°; Para-Dibrombenzol: $C^6H^4Br^2$, schmilzt bei 89° und siedet bei 218 bis 219°.

Trichlorbenzol: $C^6H^3Cl^3$ (1, 3, 5), durch Erhitzen von $C^6H^6Cl^6$ erhalten, bildet farblose, bei 63,5° schmelzende Nadeln. Hexachlorbenzol: C^6Cl^6, Perchlorbenzol, Julinscher Chlorkohlenstoff, erhalten durch lange anhaltende Einwirkung von Chlor auf Benzol, oder durch Leiten der Dämpfe von Chloroform oder C^2Cl^4 durch glühende Röhren, bildet farblose, bei 226° schmelzende Prismen. Tribrombenzol: $C^6H^3Br^3$ (1, 3, 5), schmilzt bei 119°; Hexabrombenzol: C^6Br^6, über 315°; Hexajodbenzol: C^6J^6, bei 140 bis 150°.

Benzolhexachlorid: $C^6H^6Cl^6$, entsteht neben den nicht isolierten Verbindungen $C^6H^6Cl^2$, $C^6H^6Cl^4$ und neben Substitutionsprodukten des Benzols, wenn Chlor auf siedendes Benzol einwirkt oder wenn Benzol in einer Atmo-

sphäre von überschüssigem Chlorgas dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Dasselbe ist in zwei isomeren Formen bekannt; die α-Verbindung bildet glänzende, bei 157° schmelzende monokline Kristalle, die β-Verbindung würfelartige, gegen 310° schmelzende und sublimierende Kristalle. Alkoholische Kalilauge führt beide Verbindungen in Trichlorbenzol: $C^6H^3Cl^3$ (1, 2, 4) (Schmelzpunkt 16°, Siedep. 213°), über, jedoch ist die β-Verbindung beständiger als die α-Verbindung. Benzolhexabromid: $C^6H^6Br^6$, ist ebenfalls in zwei isomeren Formen bekannt.

Bei der Einwirkung von Chlor oder Brom auf jodhaltiges Toluol: $C^6H^5.CH^3$, entsteht in der Kälte hauptsächlich das Parahalogensubstitutionsprodukt, neben einer geringen Menge der entsprechenden Orthoverbindung, wogegen in der Siedehitze, wie bereits S. 1037 erwähnt, nur eine Substitution in der als Seitenkette vorhandenen Methylgruppe stattfindet. Im reinen Zustande werden die wirklich aromatischen Halogentoluole aus den entsprechenden Amidotoluolen: $C^7H^7.NH^2$, erhalten, indem man die NH^2-Gruppe mittels der Diazoverbindung durch Halogene ersetzt (s. S. 1037 u. 1038).

			Schmelzp.	Siedep.
$C^6H^4Cl.CH^3$	Monochlortoluol	Ortho-	— 34°	159°
		Meta-	— 48	162
		Para-	+ 7,5	162
$C^6H^4Br.CH^3$	Monobromtoluol	Ortho-	— 26	180
		Meta-	— 40	183
		Para-	+ 28,5	185

Para-Fluortoluol: $C^6H^4F.CH^3$ (1, 4), siedet bei 117°.

Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, erhalten durch Chlorierung von siedendem Toluol oder durch Einleiten von Chlor in Toluol im Sonnenlicht, ist eine farblose, bei 175° siedende Flüssigkeit, deren Dämpfe heftig zu Tränen reizen. (Schmelzp. —48°.) Benzylbromid: $C^6H^5.CH^2Br$, siedet bei 199°. Benzyljodid: $C^6H^5.CH^2J$, schmilzt bei 24°.

Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$, Benzylidenchlorid, entsteht bei anhaltendem Chlorieren von siedendem Toluol und durch Einwirkung von PCl^5 auf Benzaldehyd: $C^6H^5.CH:O$. Es ist eine farblose, stechend riechende, bei 204° siedende Flüssigkeit. Benzalbromid: $C^6H^5.CHBr^2$, ist nicht unzersetzt flüchtig.

Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, wird beim Erhitzen von Benzoylchlorid: $C^6H^5.COCl$, mit PCl^5, sowie bei lange anhaltender, erschöpfender Einwirkung von Chlor auf siedendes Toluol gebildet. Es ist eine bei 213 bis 215° siedende Flüssigkeit. Schmelzp. — 22,5°.

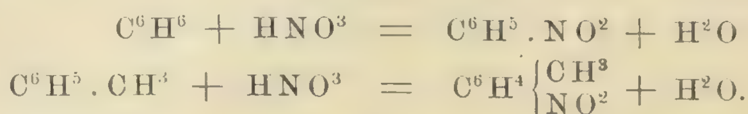
Mehrfach halogensubstituierte Toluole, ebenso Halogenabkömmlinge der übrigen Homologen des Benzols sind in großer Zahl bekannt.

c) Nitroderivate.

Wie bereits S. 1023 erwähnt, ist es für die Benzolderivate in hohem Grade charakteristisch, daß sie bei der Einwirkung von starker Salpetersäure sehr leicht in Nitroverbindungen übergehen. Es findet hierbei am Benzolkern, nicht dagegen in den der Fettkörpergruppe angehörenden Seitenketten [1], unter Austritt von Wasser, Ersatz eines

[1]) Eine Nitrierung in der Seitenkette tritt nach Konowaloff ein, wenn die Alkylbenzole mit Salpetersäure von 1,075, bzw. 1,12 spez. Gew. im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt werden. Die hierbei entstehenden Phenyl-Nitroethane ähneln in ihren Eigenschaften den Nitroethanen (s. S. 642).

oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe: NO^2, derartig statt, daß der Stickstoff derselben direkt an Kohlenstoff gebunden wird, z. B.:



$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5.NO^2 + H^2O$$

$$C^6H^5.CH^3 + HNO^3 = C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases} + H^2O.$$

Zur Darstellung dieser Nitroverbindungen trägt man die betreffende Substanz in konzentrierte oder rauchende Salpetersäure ein und scheidet das gebildete Nitroprodukt durch Zusatz von Wasser aus der erzielten Lösung ab. Die Natur des gebildeten Nitroproduktes, bezüglich die Zahl der in die ursprüngliche Verbindung eintretenden Nitrogruppen hängt ab von der Konzentration der angewendeten Salpetersäure, der Dauer der Einwirkung und der Temperatur, welche während derselben obwaltet.

Die aromatischen Nitroverbindungen bilden zum Teil feste, zum Teil flüssige, meist schwach gelb gefärbte, in Wasser fast unlösliche Stoffe, welche bei raschem Erhitzen bisweilen lebhaft verpuffen. Beim Übergießen mit Ammoniak wird ihre Färbung eine dunklere.

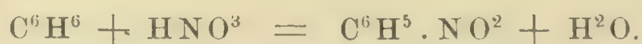
Durch Reduktionsmittel werden die Nitroverbindungen leicht verändert, indem, je nach den obwaltenden Bedingungen, Nitroso-, Azooxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidoverbindungen gebildet werden (s. dort). Bei der durch Elektrolyse bewirkten Reduktion der in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Nitroverbindungen entstehen Amidophenole, z. B. aus Nitrobenzol Para-Amidophenol, und zwar durch Umlagerung von intermediär gebildetem Phenylhydroxylamin: $C^6H^5.NH.OH$.

Nitrobenzol: $C^6H^5.NO^2$.

Syn.: Nitrobenzolum, *Oleum mirbani*, Nitrobenzid, *Essence de Mirbane.*

Geschichtliches. Das Nitrobenzol wurde von Mitscherlich i. J. 1834 entdeckt.

Es bildet sich bei der Einwirkung von sehr starker, kalter Salpetersäure auf Benzol:



$$C^6H^6 + HNO^3 = C^6H^5.NO^2 + H^2O.$$

Darstellung. Im kleinen wird das Nitrobenzol leicht erhalten durch langsames Eintragen von Benzol in rauchende, abgekühlte Salpetersäure, solange noch Lösung stattfindet. Nach einstündigem Stehen des Reaktionsproduktes in der Kälte ist alsdann das gebildete Nitrobenzol durch Verdünnen mit Wasser abzuscheiden, mit Wasser und schließlich mit verdünnter Sodalösung zu waschen und hierauf, nach dem Entwässern, durch direkte Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

An Stelle der rauchenden Salpetersäure läßt sich auch ein Gemisch aus 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure und 2 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,41 anwenden, in welches man in kleinen Portionen 1 Tl. Benzol derartig einträgt, daß die Temperatur des Gemisches 30 bis 35° nicht übersteigt. Ist alles Benzol eingetragen, so erwärmt man unter zeitweiligem Umschwenken noch eine halbe bis eine Stunde lang gelinde auf dem Wasserbade und gießt schließlich die Flüssigkeit in Wasser.

Im großen wird das Nitrobenzol folgendermaßen bereitet: Zu 100 Tln. Benzol, die sich in einem gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Zylinder befinden, läßt man unter beständigem Umrühren und unter sorgfältiger Abkühlung allmählich ein Gemisch aus 130 Tln. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 200 Tln. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. zufließen. Gegen Ende der Operation unterstützt man die Reaktion durch eine mäßige, sich von selbst, durch Abstellung des Kühlwassers, einstellende Erwärmung. Nach dem Erkalten trennt man das Nitrobenzol von der darunter befindlichen Schwefelsäure, wäscht es mit Wasser und mit Sodalösung und reinigt es, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Das Nitrobenzol ist eine schwach gelb gefärbte, stark lichtbrechende, giftig wirkende Flüssigkeit von bittermandelölartigem Geruch. Es siedet bei 206°; bei + 3° erstarrt es zu einer kristallinischen Masse. Bei 15° hat es das spez. Gew. 1,209. In Wasser ist es nahezu unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. Die wässerige Lösung besitzt süßlichen Geschmack.

Anwendung. Das Nitrobenzol findet wegen seines bittermandelölartigen Geruches Anwendung zu Parfümeriezwecken — unechtes Bittermandelöl, Mirbanessenz —, sowie gemengt mit Nitrotoluol zur Darstellung des Anilinöls und anderer Verbindungen. Die Reinheit des Nitrobenzols ergibt sich durch den Siedepunkt, das spezifische Gewicht und den Geruch. Mit Natronlauge gekocht, färbe sich letztere nicht. Die alkoholische Lösung von ganz reinem Nitrobenzol wird durch einen Tropfen Kalilauge nicht gefärbt; Spuren von Dinitrothiophen: $C^4H^2(NO^2)^2S$, veranlassen eine Rotfärbung.

Nachweis des Nitrobenzols. Die Anwesenheit des Nitrobenzols in einem Untersuchungsobjekt macht sich zunächst durch den charakteristischen, bittermandelölartigen Geruch desselben bemerkbar. Zum weiteren Nachweis destilliere man das zerkleinerte, mit etwas Schwefelsäure angesäuerte Untersuchungsobjekt mit Wasserdämpfen (s. I. anorg. Tl., S. 351), schüttele das Destillat mit Äther oder Chloroform, lasse die bezüglichen Auszüge verdunsten und führe das in öligen Tropfen zurückbleibende Nitrobenzol zur weiteren Charakterisierung in verdünnt-alkoholischer Lösung in Anilin über (vgl. S. 790 und s. Benzaldehyd).

Dinitrobenzole: $C^6H^4(NO^2)^2$, werden gebildet beim Eintragen von Benzol in ein Gemisch von rauchender Salpetersäure (1 Vol.) mit konzentrierter Schwefelsäure (1 Vol.) und Aufkochen des Reaktionsproduktes.

Orthodinitrobenzol (1, 2) bildet farblose, bei 116,5° schmelzende Nadeln; Metadinitrobenzol (1, 3) farblose, bei 90° schmelzende Nadeln, und Paradinitrobenzol (1, 4) farblose, bei 172° schmelzende Nadeln. Das Dinitrobenzol ist ein Bestandteil des Roburits (s. I. anorg. Tl., S. 614). Auch die als Bellit, Securit und Fakerit bezeichneten Sprengstoffe enthalten, neben Ammoniumnitrat, Dinitro-, bzw. Trinitrobenzol.

Trinitrobenzol: $C^6H^3(NO^2)^3$ (1, 3, 5), wird aus Metadinitrobenzol durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure gebildet. Es kristallisiert in weißen, bei 121 bis 122° schmelzenden Blättchen.

Nitrotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO^2\end{cases}$. Von den drei isomeren Nitrotoluolen entstehen das Ortho- und das Paranitrotoluol bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Toluol; Metanitrotoluol wird hierbei nur sehr wenig gebildet. Orthonitrotoluol ist eine bei 218° siedende Flüssigkeit; Schmelzpunkt — 14°. Metanitrotoluol, erhalten durch Überführung von Nitrotoluidin in die Diazoverbindung und Zersetzen der letzteren durch Alkohol

(s. S. 1057), ist eine kristallinische, bei 16° schmelzende und bei 230° siedende Masse; Paranitrotoluol bildet farblose, bei 54° schmelzende Prismen; Siedep. 237°. Durch Erwärmen mit rauchender Salpetersäure werden Ortho- und Paranitrotoluol in 1, 2, 4-Dinitrotoluol: $C^6H^3\begin{cases}CH^3\\(NO^2)^2\end{cases}$, übergeführt; lange, bei 70° schmelzende Nadeln.

Trinitro-Butyltoluol: $C^6H\begin{cases}CH^3\\C^4H^9\\(NO^2)^3\end{cases}$, künstlicher Moschus, Tonquinol. Zur Darstellung dieser Verbindung läßt man zunächst tertiäres Butylchlorid: $Cl.C(CH^3)^3$, bei Gegenwart von $AlCl^3$ auf Toluol: $C^6H^5.CH^3$, einwirken, fügt dann das hierdurch gebildete tertiäre Butyltoluol langsam zu der fünffachen Menge eines Gemisches aus 1 Tl. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 und 2 Tln. rauchender Schwefelsäure, erwärmt hierauf 8 bis 9 Stunden lang im Wasserbad und scheidet schließlich die entstandene Trinitroverbindung durch Eingießen in Wasser aus. Durch Umkristallisieren aus Alkohol resultiert das Trinitro-Butyltoluol in gelblichen, bei 96 bis 97° schmelzenden Nadeln von intensivem Moschusgeruch. Der käufliche künstliche Moschus besteht aus einem Gemisch von Trinitro-Butyltoluol mit indifferenten Stoffen.

Auch das Chlor-, Brom- und Jod-Dinitro-Butylxylol: $C^6(NO^2)^2(CH^3)^2(C^4H^9)h$, (h = Cl, Br, J), bei 82, 73 und 105° schmelzend, sind durch starken Moschusgeruch ausgezeichnet. Das gleiche gilt von dem Dinitro-Dimethyl-Butyl-Benzaldehyd: $C^6(NO^2)^2(CH^3)^2(C^4H^9).CH:O$, bei 112 bis 113° schmelzend, und dem entsprechenden Azoimid: $C^6(NO^2)^2(CH^3)^2(C^4H^9).N\langle{N \atop N}$, welches bei 89° schmilzt (Chemische Fabrik Thann i. E.).

Ähnlich wie das Benzol und das Toluol können auch die übrigen Homologen des Benzols durch direkte Einwirkung von Salpetersäure in Nitroverbindungen verwandelt werden. Auch die Halogenderivate des Benzols und seiner Homologen liefern unter den gleichen Bedingungen halogensubstituierte Nitroverbindungen; letztere entstehen auch bei der Einwirkung von Chlor und Brom auf die Nitroverbindungen, namentlich bei Gegenwart von Halogenüberträgern, bisweilen wird jedoch hierbei die Nitrogruppe eliminiert. Die Stellung des Halogenatoms zur Nitrogruppe hängt jedoch von den Versuchsbedingungen ab. Aus Chlorbenzol entsteht z. B. beim Nitrieren im wesentlichen Para-Nitrochlorbenzol, während beim Chlorieren von Nitrobenzol hauptsächlich Meta-Nitrochlorbenzol gebildet wird.

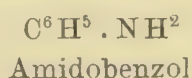
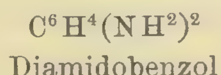
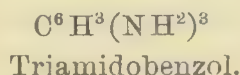
Nitrosoverbindungen. Mononitrosoderivate des Benzols und seiner Homologen entstehen durch Oxydation der entsprechenden Hydroxylaminderivate mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in der Kälte oder mit Eisenchlorid oder durch den Sauerstoff der Luft. Auch bei der Oxydation der entsprechenden Amidoverbindungen mit Oxyschwefelsäure werden dieselben gebildet. Dieselben bilden farblose, leicht flüchtige Kristalle, die im geschmolzenen und im gelösten Zustande eine grüne Farbe zeigen. Durch Oxydation gehen sie in Nitro-, durch Reduktion in Amidoverbindungen über. Nitrosobenzol: $C^6H^5.NO$, schmilzt bei 68°, Nitrosotoluol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NO\end{cases}$, bei 72° (1, 2), bei 53° (1, 3), bei 48° (1, 4).

Hydroxylaminverbindungen entstehen durch Reduktion der Nitroverbindungen in ätherischer Lösung mit Aluminiumamalgam und Wasser. Phenylhydroxylamin: $C^6H^5.NH.OH$, schmilzt bei 81°, Tolylhydroxylamin: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH.OH\end{cases}$, bei 44° (1, 2), bei 68° (1, 3), bei 94° (1, 4).

Diese Hydroxylaminverbindungen sind sehr reaktionsfähige Stoffe; sie reduzieren Fehlingsche Kupferlösung.

d) Amidoderivate, Amine.

Die aromatischen Amidoverbindungen leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome am Benzolkern durch die Amidgruppe: NH^2, ab, z. B.:

$C^6H^5.NH^2$	$C^6H^4(NH^2)^2$	$C^6H^3(NH^2)^3$
Amidobenzol	Diamidobenzol	Triamidobenzol.

Je nach der Zahl der vorhandenen NH^2-Gruppen unterscheidet man, entsprechend den Aminbasen der Fettkörperklasse (s. S. 763), zwischen Monaminen, Diaminen und Triaminen.

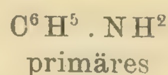
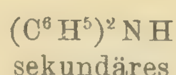
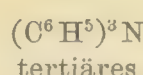
Die aromatischen Amidoverbindungen besitzen basische Eigenschaften. Mit Säuren vereinigen sie sich, ebenso wie die Alkylamine (s. S. 764), ohne Austritt von Wasser zu Salzen, aus denen die freien Basen durch Ätzalkalien wieder abgeschieden werden. Im Vergleich mit den Alkylaminen sind die aromatischen Amidoverbindungen jedoch nur schwache Basen, deren basischer Charakter durch Eintritt von Halogenatomen oder von elektronegativen Gruppen (NO^2; OH usw.) noch mehr abgeschwächt oder ganz aufgehoben wird. Die aromatischen Amidoverbindungen zeigen keine oder doch nur äußerst schwache alkalische Reaktion. In Wasser sind sie nur wenig löslich, jedoch sind sie mit den Wasserdämpfen flüchtig. Dieselben werden gebildet durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindungen durch Schwefelwasserstoff bzw. Schwefelammonium in alkoholischer Lösung (Zinin), durch Zink oder Zinn und Salzsäure (A. W. Hofmann, Roussin), durch Eisen und Essigsäure (Béchamp) usw., indem hierbei die Nitrogruppe: NO^2, in die Amidgruppe: NH^2, übergeführt wird, z. B.:



$$C^6H^5.NO^2 + 6H = C^6H^5.NH^2 + 2H^2O.$$

I. Monamine.

Die aromatischen Monamine lassen sich auch auffassen als Ammoniak: NH^3, in dem Wasserstoff durch aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt ist. Je nachdem in dem Ammoniak ein, zwei oder drei Atome Wasserstoff durch einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste: Arylgruppen [1]), ersetzt sind, unterscheidet man, ähnlich wie bei den Aminbasen der Fettkörpergruppe, zwischen primären, sekundären und tertiären Monaminen, z. B.:

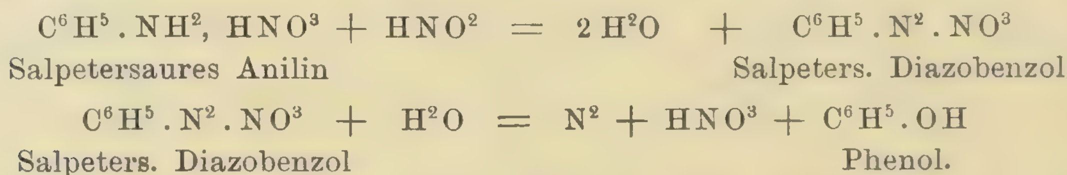




$C^6H^5.NH^2$	$(C^6H^5)^2NH$	$(C^6H^5)^3N$
primäres	sekundäres	tertiäres

Monamin.

[1]) Die einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffreste wurden früher, entsprechend den Alkylen, s. S. 98, als „Alphyl" bezeichnet; jetzt ist für diese einwertigen Kohlenwasserstoffreste die Bezeichnung „Aryl" gebräuchlich.

Der basische Charakter der Monamine erleidet eine Abschwächung mit der Zahl der vorhandenen aromatischen Kohlenwasserstoffreste, so daß die sekundären Verbindungen nur noch sehr schwache, die tertiären Verbindungen fast gar keine basischen Eigenschaften mehr besitzen. Die primären aromatischen Monamine verhalten sich gegen Jodalkyl ähnlich wie die primären Amine der Fettkörperklasse (s. S. 765 u. 1050), indem sie sich damit zu Hydrojodiden sekundärer und tertiärer fett-aromatischer Aminbasen, bzw. quaternärer Ammoniumbasen verbinden (s. Anilin). Mit Chloroform und Kalilauge liefern die primären aromatischen Amine ebenfalls die Isonitrilreaktion (s. S. 170). Salpetrige Säure führt dieselben in der Kälte in Diazoverbindungen über, die sich jedoch bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen damit unter Entwickelung von Stickstoff in Phenole verwandeln, z. B.:



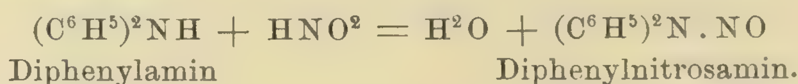
$$C^6H^5.NH^2, HNO^3 + HNO^2 = 2H^2O + C^6H^5.N^2.NO^3$$

Salpetersaures Anilin — Salpeters. Diazobenzol

$$C^6H^5.N^2.NO^3 + H^2O = N^2 + HNO^3 + C^6H^5.OH$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenol.

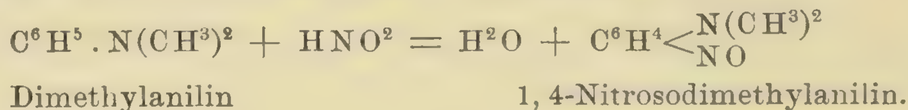
Die sekundären Monamine werden durch salpetrige Säure meist in Nitrosamine verwandelt, indem das Wasserstoffatom der NH-Gruppe durch NO ersetzt wird, z. B.:



$$(C^6H^5)^2NH + HNO^2 = H^2O + (C^6H^5)^2N.NO$$

Diphenylamin — Diphenylnitrosamin.

Wirkt salpetrige Säure auf tertiäre Monamine ein, so findet meist am Benzolkern, und zwar in der Parastellung, Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Nitrosogruppe: NO, statt, z. B.:



$$C^6H^5.N(CH^3)^2 + HNO^2 = H^2O + C^6H^4<^{N(CH^3)^2}_{NO}$$

Dimethylanilin — 1, 4-Nitrosodimethylanilin.

Amidobenzol: $C^6H^5.NH^2$.

Molekulargewicht: 93 (*93,06 O = 16*).

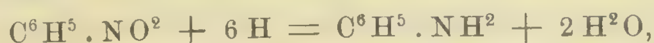
(In 100 Teilen, C: 77,37; H: 7,59; N: 15,04.)

Syn.: Anilin, *Anilinum*, Anil, Phenylamin.

Geschichtliches. Das Anilin ist zuerst i. J. 1826 von Unverdorben durch trockene Destillation des Indigos dargestellt und als „Kristallin“ wegen der Kristallisierbarkeit seiner Salze bezeichnet. I. J. 1834 fand es alsdann Runge im Steinkohlenteer auf und gab dieser Base den Namen „Kyanol“, wegen der Blaufärbung, welche dieselbe mit Chlorkalklösung liefert. Der Name „Anilin“, von „*anil*“, der portugiesischen Bezeichnung für Indigo, wurde von Fritsche (1840) der Base beigelegt, die durch Destillation von Indigo mit Ätzkali resultiert. Künstlich wurde es unter dem Namen „Benzidam“ zuerst von Zinin (1842), und zwar durch Einwirkung von Schwefelammonium auf Nitrobenzol bereitet. Die Identität dieser auf so verschiedene Weise dargestellten Verbindungen lehrte (1843) A. W. Hofmann kennen, der dieselben unter dem gemeinsamen Namen „Phenylamin“, abgeleitet von Phenyl: C^6H^5, zusammenfaßte.

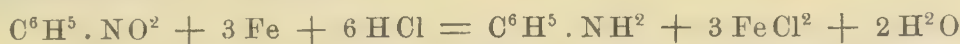
Das Anilin findet sich unter den Produkten der trockenen Destillation zahlreicher stickstoffhaltiger Stoffe, so z. B. der Steinkohlen, der Knochen, des Indigos usw. Dargestellt wird dasselbe ausschließlich durch Reduktion von Nitrobenzol mittels Zink, Zinn oder Eisen und Salzsäure, oder mittels Eisen und Essigsäure.

Darstellung. Die Überführung des Nitrobenzols in Anilin:

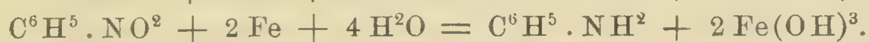


$$C^6H^5 . NO^2 + 6 H = C^6H^5 . NH^2 + 2 H^2O,$$

geschah früher im großen fast ausschließlich durch Eisen und Essigsäure. Zu diesem Zwecke wurde das Nitrobenzol mit Essigsäure in gußeisernen Gefäßen gemischt und alsdann allmählich Eisen in Gestalt von Dreh- oder Feilspänen eingetragen. Gegenwärtig pflegt man die Essigsäure durch die billigere Salzsäure zu ersetzen, indem man in gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Zylindern 100 Tle. Nitrobenzol mit etwa der gleichen Gewichtsmenge Wasser übergießt und in das Gemisch allmählich 100 Tle. Eisenfeile und 5 bis 10 Tle. roher Salzsäure einträgt. Diese verhältnismäßig geringe Menge Salzsäure ist in praxi zur Vollendung der Reaktion vollständig ausreichend, da das zunächst gebildete Eisenchlorür insofern als Reduktionsüberträger wirkt, als es das metallische Eisen qualifiziert, bei Gegenwart von Wasser direkt als Reduktionsmittel zu wirken:



$$C^6H^5 . NO^2 + 3 Fe + 6 HCl = C^6H^5 . NH^2 + 3 FeCl^2 + 2 H^2O$$



$$C^6H^5 . NO^2 + 2 Fe + 4 H^2O = C^6H^5 . NH^2 + 2 Fe(OH)^3.$$

Ist die Reaktion vollendet, so fügt man Calciumhydroxyd zu und destilliert das gebildete Anilin mittels eines Dampfstromes ab.

Eigenschaften. Das Anilin ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von schwachem, nicht unangenehmem Geruch und von aromatisch-brennendem Geschmack. Es siedet bei 184° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 1,025. Im ganz reinen Zustande erstarrt es in der Kälte zu einer bei —8° schmelzenden, kristallinischen Masse. Sein Dampf brennt mit leuchtender, rußender Flamme. Von Wasser wird es in beträchtlicher Menge gelöst: 1000 ccm Wasser lösen 34,81 ccm Anilin; 1000 ccm Anilin nehmen 52,22 ccm Wasser auf (Herz). In Alkohol, Äther, Aceton, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen löst es sich in jedem Verhältnis. Die wässerige Anilinlösung besitzt nur eine außerordentlich schwache alkalische Reaktion, die nicht durch Phenolphtaleïn, Lackmus- und Curcumapapier, wohl aber durch den violetten Farbstoff der Blumenblätter der Dahlien, der hierdurch grün gefärbt wird, nachweisbar ist.

Der Luft ausgesetzt, färbt sich das Anilin infolge einer teilweisen Verharzung gelb, rot und endlich braun. Durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird das Anilin in Hydrochinon und Chinon (s. dort) verwandelt. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Azobenzol (s. dort), Wasserstoffsuperoxyd in essigsaurer Lösung Chinon und Azobenzol. Mit Säuren verbindet sich das Anilin zu den gut kristallisierenden, in Wasser und in Alkohol löslichen Anilin- oder Phenylammoniumsalzen. Dieselben sind im reinen Zustande meist ungefärbt; beim Liegen an der Luft, namentlich in feuchtem Zustande, nehmen sie leicht eine rötliche oder eine violette Färbung an.

Erkennung. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Anilins oder zu der neutralen oder schwach alkalischen Lösung eines seiner Salze wässerige Chlorkalklösung oder besser noch Natriumhypochloritlösung, so tritt (noch 1 : 26 000) eine purpurviolette Färbung ein, die nach und nach in ein schmutziges Rot übergeht (Runge). Ein Überschuß des Reagens ist zu vermeiden. Fügt man dieser Mischung, nachdem die Färbung derselben in

schmutzig Rot übergegangen ist, etwas verdünnte, schwach ammoniakalische Phenollösung zu, so tritt von neuem eine Blaufärbung ein (Jacquemin-Dragendorff, noch 1 : 66 000). Ätzalkalien verändern diese (ohne Phenol erzeugte) Purpurfärbung nicht, Säuren, sowie geringe Mengen von Schwefelammonium dagegen wandeln sie in Rot um. Wässerige Chromsäurelösung bildet mit Anilin und dessen Salzen, je nach der Konzentration ihrer Lösung, einen grünen, blauen oder blauschwarzen Niederschlag (Fritzsche). Wird ferner Anilin oder ein Anilinsalz in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, so entsteht auf Zusatz von etwas Kaliumdichromatlösung eine intensive, aber bald verschwindende Blaufärbung. Kocht man eine verdünnte, mit Schwefelsäure angesäuerte Anilin- oder Anilinsalzlösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Kaliumdichromatlösung, so tritt eine violette Färbung ein. Überschichtet man 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, die mit einem Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzt ist, mit wässeriger Anilin- oder Anilinsalzlösung, so macht sich an der Berührungsfläche allmählich eine blau gefärbte Zone bemerkbar. Mit etwas überschüssiger Salpetersäure verdampft, hinterläßt das Anilin und seine Salze einen rot gefärbten Rückstand. Durch Bromwasser wird in wässeriger Anilinlösung (noch 1 : 69 000) eine fleischrote Fällung erzeugt (Landolt). Auch durch Quecksilberchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid und Pikrinsäure wird Anilinlösung bei mäßiger Verdünnung gefällt.

Die wässerige Lösung der Anilinsalze färbt Fichtenholz und Holundermark intensiv gelb (Runge). Man benutzt diese Reaktion, um Holzschliff im Papier usw. nachzuweisen (s. S. 907).

Anwendung. Das Anilin dient im Verein mit Toluidin zur Darstellung der Anilinfarbstoffe. Die Salze des Anilins finden kaum arzneiliche Anwendung, wohl aber verschiedene seiner Derivate (Acetanilid, Atoxyl usw.).

Die Salze des Anilins werden durch Sättigung desselben mit einer äquivalenten Menge der betreffenden Säuren, bezüglich durch Versetzen damit bis zur schwach sauren Reaktion bereitet. Das salzsaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HCl$ (Schmelzp. 198°), das bromwasserstoffsaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HBr$, und das salpetersaure Anilin: $C^6H^5 . NH^2, HNO^3$, bilden leicht lösliche, sublimierbare Nadeln. Das schwefelsaure Anilin: $(C^6H^5 . NH^2)^2, H^2SO^4$, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich. Essigsaures Anilin: $C^6H^5 . NH^2, C^2H^4O^2$, ist nicht kristallisierbar; das oxalsaure Anilin: $(C^6H^5 . NH^2)^2C^2H^2O^4$, bildet glänzende, in Wasser nicht gerade leicht lösliche Prismen. Das Anilinpikrat: $C^6H^5 . NH^2, C^6H^2(NO^2)^3OH$, bildet aus Alkohol gelbe, bei 165° sich zersetzende Kristalle. Mit Quecksilberchlorid vereinigt sich das Anilin, je nach den Versuchsbedingungen, in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Das *Hydrargyrum anilinicum*: $(C^6H^5 . NHg + C^6H^5NH^2)$?, soll nach Pesci beim Vermischen kalter, verdünnter, wässeriger Anilinlösung mit Kalilauge und Quecksilberchloridlösung entstehen. Trockenes, weißes, in Wasser unlösliches, geruch- und geschmackloses Pulver, 52,1 Proz. Hg enthaltend. Arzneilich empfohlen.

Camphersaures Anilin: $(C^6H^5 . NH^2)^2C^{10}H^{16}O^4$, wird durch Erwärmen von 100 Tln. zerriebener Camphersäure mit 93 Tln. farblosen Anilins in einem geschlossenen Kölbchen zunächst als ein öliges Liquidum erhalten, welches, in flachen Gefäßen in dünner Schicht ausgebreitet, allmählich kristallisiert. Farblose, in Alkohol und Äther leicht, in Wasser schwer (1 : 30) lösliche Kristalle. In Glycerin löst sich das Salz 1 : 10, durch Chloroform und Schwefelkohlenstoff wird es in seine Komponenten zerlegt.

Umwandlungsprodukte des Anilins.

Von den zahlreichen Umwandlungen, welche das Anilin unter dem Einfluß verschiedener Agenzien erleidet, mögen im nachstehenden einige der wichtigsten Erwähnung finden.

Rauchende Schwefelsäure (2 Tle.) führt das Anilin (1 Tl.) in die in Wasser schwer lösliche (1 : 112), in rhombischen Tafeln kristallisierende **Sulfanilsäure:** $C^6H^4\begin{cases}NH^2\\SO^3H\end{cases} + 2\,H^2O$ (1, 4-Amidobenzolsulfosäure), über. Die Schwefelsäure ist tropfenweise dem Anilin zuzusetzen, das Gemisch dann bis zur Entwickelung von SO^2 zu erwärmen und aus Wasser umzukristallisieren. Die Sulfanilsäure und deren Natriumsalz: $C^6H^4(NH^2)SO^3Na + 2\,H^2O$, welches in rhombischen Tafeln kristallisiert, sind arzneilich empfohlen. Die Sulfanilsäure dient auch als Reagens auf salpetrige Säure (s. I. anorg. Teil, S. 341).

Cosaprin wird das Acetylderivat des sulfanilsauren Natriums genannt, welches durch Erhitzen des letzteren mit Essigsäureanhydrid erhalten wird: $C^6H^4\begin{cases}NH\,.\,C^2H^3O\\SO^3Na\end{cases}$. Kleinkristallinisches, weißes Pulver, welches leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich ist.

Para-Amidophenylarsinsäure: $C^6H^4\begin{cases}NH^2\\AsO(OH)^2\end{cases}(1,4)$, Arsanilsäure. Wird arsensaures Anilin auf 190 bis 200° erhitzt, so wird unter Abspaltung von Wasser Para-Amidophenylarsinsäure gebildet. Das Reaktionsprodukt ist alsdann in Sodalösung aufzulösen, das Filtrat mit Salzsäure zu übersättigen und der ausgeschiedene kristallinische Niederschlag aus heißem Wasser umzukristallisieren (Béchamp). Glänzende, weiße Nadeln, die in kaltem Wasser und in Äthylalkohol schwer löslich, in heißem Wasser und in Methylalkohol leicht löslich sind. In Äther, Chloroform und Aceton ist die Para-Amidophenylarsinsäure fast unlöslich.

Para-amidophenylarsinsaures Natrium: $C^6H^4\begin{cases}NH^2\\AsO(OH)(ONa)\end{cases} + 4\,H^2O$, **Atoxyl.** Weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion löst. In Alkohol ist es fast unlöslich. Das Atoxyl zeichnet sich im Vergleich zu den anorganischen Arsenverbindungen durch eine geringe Giftigkeit aus. Dasselbe wird daher arzneilich gegen die Schlafkrankheit usw. angewendet.

Beim vorsichtigen Erhitzen im Glühröhrchen liefert das Atoxyl einen knoblauchartigen Geruch und einen Arsenspiegel. Auch durch die Gutzeitsche und durch die Marshsche Probe (s. I. anorg. Tl., S. 217 und 396) läßt sich der Arsengehalt desselben nachweisen. Kupfersulfatlösung ruft in der wässerigen Lösung des Atoxyls (1 : 20) einen hellgrünen, Quecksilberchlorid- und Silbernitratlösung einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag hervor. Schwefelwasserstoff scheidet in der erwärmten, mit Salzsäure angesäuerten Lösung allmählich einen gelben Niederschlag aus. Chlorkalklösung ruft in der wässerigen Atoxyllösung eine Gelbfärbung oder einen gelben Niederschlag hervor; auf weiteren Zusatz von etwas Phenol und Ammoniaklösung tritt alsdann eine intensive Blaufärbung ein. Wird Atoxyllösung mit einigen Tropfen Natriumnitritlösung von 0,5 Proz. versetzt und hierauf in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so ruft alkalische Resorcin- oder β-Naphtollösung (bis zur alkalischen Reaktion zugefügt) eine purpurrote Färbung hervor: Diazoreaktion.

Wird eine Lösung von 3 g Atoxyl in 18 ccm Wasser mit 3 g Jodkalium und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure zum Kochen erhitzt, so scheidet sich

Para-Jodanilin (s. S. 1049) aus. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Atoxyl in Amidophenylarsenoxyd: $NH^2 . C^6H^4 . AsO + 2 H^2O$, verwandelt; weiße Nadeln, in Alkohol, Natronlauge und Mineralsäuren löslich.

Die dem Atoxyl entsprechende Diazoverbindung wird durch Kochen mit Kupferjodür in Para-Jodphenylarsinsäure: $J . C^6H^4 . AsO(OH)^2$, weiße, glänzende Nadeln; durch Kochen mit Wasser in Para-Oxyphenylarsinsäure: $HO . C^6H^4 . AsO(OH)^2$, verwandelt. Letztere Verbindung kann durch Reduktion mit Natriumamalgam in Arsenophenol: $HO . C^6H^4 . As : As . C^6H^4 . OH$, übergeführt werden; gelbbraunes Pulver, dessen Natriumsalz ein in Wasser leicht lösliches, gelbes Pulver bildet.

Prüfung. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte und filtrierte Lösung des Atoxyls (1 : 20) werde durch Baryumnitrat- und durch Silbernitratlösung nicht verändert. Der Wassergehalt des Atoxyls betrage 23,1 Proz. (durch Trocknen bei 100 bis 110° zu ermitteln); das Atoxyl kristallisiert aus verdünntem Alkohol mit 2 Mol., aus Wasser bisweilen auch mit 6 Mol. H^2O.

Nachweis des Atoxyls im Harn. Das Atoxyl gelangt beim arzneilichen Gebrauch zum größten Teil unverändert durch den Harn zur Abscheidung. Zum Nachweis werde der Harn mit wenig reiner Tierkohle entfärbt und mit Natriumnitritlösung und Resorcin bzw. β-Naphtollösung geprüft (s. oben Diazoreaktion). Ein anderer Teil des Harns werde alsdann nach Gutzeit oder Marsh auf Arsen geprüft.

Das Atoxyl läßt sich aus dem entfärbten Harn nach der Behandlung mit Natriumnitritlösung und verdünnter Schwefelsäure (s. oben) durch salzsaure β-Naphtylaminlösung bei längerem Stehen als ziegelroter Niederschlag quantitativ ausfällen (J. Gadamer).

In Organ- und Leichenteilen läßt sich das Atoxyl nachweisen, indem man dieselben durch mehrstündiges Digerieren mit dem vierfachen Volum Methylalkohol, der sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist, extrahiert, den Auszug abfiltriert und zum Sirup eindampft. Der Rückstand wird hierauf nach und nach mit so viel Methylalkohol verrieben, bis auf weiteren Zusatz keine Ausscheidung mehr erfolgt, und das Filtrat dann von neuem verdunstet. Die wässerige Lösung des Verdunstungsrückstandes ist schließlich nach dem Filtrieren, wie oben (Harn) angegeben, auf Atoxyl zu prüfen.

Acetylamidophenylarsinsäure: $C^6H^4\begin{cases} NH(C^2H^3O) \\ AsO(OH)^2 \end{cases}$ (1, 4), Acetylarsanilsäure. Werden 30 g Atoxyl mit 55 ccm Essigsäureanhydrid angerührt, so tritt alsbald eine lebhafte Reaktion ein, nach deren Beendigung die Masse zu einem Brei erstarrt. Auf Zusatz von 300 ccm Wasser und 50 ccm Salzsäure von 25 Proz. scheidet sich die Acetylarsanilsäure in weißen, glänzenden Blättchen aus, die nach mehrstündigem Stehen abzusaugen und mit Wasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther auszuwaschen sind. Auch durch mehrstündiges Kochen von getrocknetem Atoxyl mit Eisessig läßt sich die Acetylarsanilsäure, entsprechend dem Acetanilid (s. S. 1051), darstellen.

Acetylamidophenylarsinsaures Natrium: $C^6H^4\begin{cases} NH . C^2H^3O \\ AsO(OH)(ONa) \end{cases} + 4 H^2O$, **Arsacetin**, wird an Stelle von Atoxyl arzneilich angewendet. Weißes, aus lockeren Nadeln bestehendes Kristallpulver, leicht löslich in Wasser und in Methylalkohol, durch Fällen der wässerigen Lösung mit Äthylalkohol darstellbar. Aus Wasser kristallisiert das Arsacetin mit 5 Mol. H^2O.

Prüfung. Die wässerige Lösung (1 : 10) sei farblos und reagiere neutral. Die wässerige, mit Salpetersäure angesäuerte und filtrierte Arsacetinlösung (1 : 20) werde durch Baryumnitrat- und Silbernitratlösung, sowie durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert. Wird Arsacetinlösung (1 : 20) mit

einigen Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und hierauf in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, so rufe alkalische β-Naphtollösung (bis zur alkalischen Reaktion zugefügt) keine Rotfärbung hervor: Atoxyl.

Arsenophenylglycinnatrium: $NaO . OC—CH^2 . HN . C^6H^4 . As = As . C^6H^4 . NH . CH^2—CO . ONa$, Arsenophenylglycocollnatrium, bildet ein gelbes, in Wasser leicht lösliches Pulver, welches an Stelle von Atoxyl arzneilich angewendet wird. Zu dessen Darstellung wird das Atoxyl durch Erhitzen mit Monochloressigsäure zunächst in Phenylglycinarsinsäure: $C^6H^4\begin{cases} NH . CH^2—CO . OH \\ AsO(OH)^2 \end{cases}$, eine in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliche Verbindung, verwandelt. Letztere wird dann durch schweflige Säure zu Arsenophenylglycin, einem rotbraunen Pulver, reduziert und dieses schließlich mit Natronlauge neutralisiert (Höchster Farbwerke).

Triphenylarsin: $(C^6H^5)^3As$, wird erhalten bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von $AsCl^3$ und C^6H^5Br in Äther. Dünne, rhombische, bei 58 bis 59° schmelzende Tafeln (aus Alkohol). Durch Erhitzen mit $AsCl^3$ auf 250° geht dasselbe in Phenylarsendichlorid: $C^6H^5 . AsCl^2$, über. Siedep. 252 bis 255°. Durch Einwirkung von Chlor wird letzteres in Phenylarsentetrachlorid: $C^6H^5 . AsCl^4$, verwandelt, eine gelbe, bei 0° erstarrende Flüssigkeit. Schmelzp. 45°.

Phenylarsinsäure: $C^6H^5 . AsO(OH)^2$. Wird Phenylarsentetrachlorid mit Wasser eingedampft und der Rückstand alsdann mit kaltem Wasser behandelt, so resultiert Phenylarsinsäure, die aus heißem Wasser in langen, säulenförmigen Nadeln kristallisiert. Dieselbe löst sich ziemlich leicht in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in heißem Wasser. Sehr giftig. Bei 158° erweicht die Phenylarsinsäure und geht in das amorphe Phenylarsinsäureanhydrid: $C^6H^5 . AsO^2$, über. Die sauren Alkalisalze der Phenylarsinsäure sind in Wasser sehr leicht löslich und daher schwer zu kristallisieren. Das Calciumsalz: $C^6H^5 . AsO(O^2Ca) + 2H^2O$, bildet lange, weiße Nadeln (Michaelis, La Coste).

Starke Salpetersäure zersetzt das Anilin unter Entwickelung roter Dämpfe und Bildung von Trinitrophenol und anderer Verbindungen. Nitroaniline: $C^6H^4(NO^2) . NH^2$, werden hierbei nicht gebildet.

Letztere Verbindungen entstehen dagegen durch Nitrieren von Acetanilid (s. unten), sowie durch Zufügen einer berechneten Menge rauchender Salpetersäure zu einer Lösung von Anilinsulfat in viel konzentrierter Schwefelsäure. Salpetrige Säure verwandelt das Anilin je nach den Versuchsbedingungen in Phenol bzw. in Diazobenzol (s. dort).

Chlor und Brom führen das Anilin, beim Einleiten in die wässerige Lösung des salzsauren Salzes, in Trichloranilin: $C^6H^2Cl^3 . NH^2$, bzw. Tribromanilin: $C^6H^2Br^3 . NH^2$, über, welche beide in farblosen, in Wasser unlöslichen, in heißem Alkohol löslichen, bei 77,5° bzw. 119° schmelzenden Nadeln kristallisieren. Mit letzterer Verbindung ist anscheinend das arzneilich empfohlene Bromamid identisch.

Versetzt man wasserfreies Anilin allmählich mit der $1^1/_2$ fachen Menge Jod, so erstarrt nach einiger Zeit die Lösung zu einem Kristallbrei von jodwasserstoffsaurem Para-Jodanilin: $C^6H^4J . NH^2$, HJ. Ammoniak scheidet aus dessen wässeriger Lösung Para-Jodanilin: $C^6H^4J . NH^2$ (1,4), ab, welches durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in farblose, bei 63° schmelzende Nadeln verwandelt werden kann.

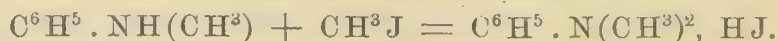
Die Jod- und Bromverbindungen einwertiger Alkoholradikale (Alkyle) verbinden sich mit dem Anilin, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur,

zu Salzen fett-aromatischer Amine, alkylsubstituierter Aniline, der Phenylalkylamine, indem der Wasserstoff der NH^2-Gruppe teilweise oder ganz durch Alkyle ersetzt wird, z. B.:



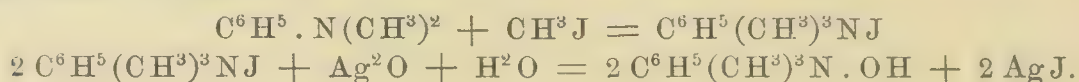
$$C^6H^5 . NH^2 + CH^3J = C^6H^5 . NH(CH^3), HJ.$$

Scheidet man aus den Salzen der zunächst gebildeten sekundären Monamine durch Kalihydrat die freie Base ab, so kann letztere alsdann durch erneute Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl leicht in eine tertiäre, in ein Dialkylphenylamin, verwandelt werden, z. B.:



$$C^6H^5 . NH(CH^3) + CH^3J = C^6H^5 . N(CH^3)^2, HJ.$$

Diese Dialkylphenylamine vereinigen sich, ebenso wie die tertiären Alkylamine (s. S. 764), mit Jodalkylen zu Trialkylphenylammoniumjodiden, aus welchen durch feuchtes Silberoxyd Trialkylphenylammoniumbasen abgeschieden werden, z. B:



$$C^6H^5 . N(CH^3)^2 + CH^3J = C^6H^5(CH^3)^3NJ$$
$$2 C^6H^5(CH^3)^3NJ + Ag^2O + H^2O = 2 C^6H^5(CH^3)^3N . OH + 2 AgJ.$$

Die alkylsubstituierten Aniline, welche in der Farbentechnik vielfach Verwendung finden, werden auch gebildet beim Erhitzen von salzsaurem Anilin mit den betreffenden Alkoholen auf etwa 250°. Die fett-aromatischen Amine reagieren ebensowenig wie die aromatischen Amine alkalisch.

Werden die Hydrochloride der Phenylalkylamine auf 340° erhitzt, so erleiden sie eine molekulare Umlagerung unter Bildung von Anilinhydrochlorid, welches am Benzolkern alkyliert ist. So liefert das salzsaure Methylanilin: 1, 4-Toluidinhydrochlorid: $C^6H^4(CH^3)NH^2$, HCl; Dimethylanilinhydrochlorid: Xylidinhydrochlorid: $C^6H^3(CH^3)^2 . NH^2$, HCl; Phenyltrimethylammoniumjodid: Mesidinhydrojodid: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, HJ.

Methylanilin: $C^6H^5 . NH(CH^3)$, siedet bei 191°; das Dimethylanilin: $C^6H^5 . N(CH^3)^2$, bei 192°; das Äthylanilin: $C^6H^5 . NH(C^2H^5)$, bei 206°; das Diäthylanilin: $C^6H^5 . N(C^2H^5)^2$, bei 213,5°.

Nitrosodimethylanilin: $C^6H^4(NO) . N(CH^3)^2$ (1, 4), bildet grüne, bei 85° schmelzende Blättchen, die beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Nitrosophenol: $C^6H^4(NO) . OH$, zerfallen. Nitrosodimethylanilin wird gebildet durch Zusatz von $NaNO^2$ (etwas mehr als 1 Mol.) zu einer auf 0° abgekühlten Lösung von 2 Tln. Dimethylanilin in 5 Tln. konzentrierter Salzsäure und 10 Tln. Wasser, Auswaschen des entstandenen gelben Niederschlages mit salzsäurehaltigem Alkohol und Zerlegen desselben mit Natriumcarbonat.

Anilide. Als Anilide bezeichnet man Anilinderivate, in denen der Wasserstoff der NH^2-Gruppe durch Säureradikale ersetzt ist. Letztere Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder Säureanhydriden auf Anilin, sowie durch längeres Erhitzen der Anilinsalze organischer Säuren. Sie zeichnen sich durch eine gewisse Beständigkeit aus; sie sind meist unzersetzt destillierbar und können direkt chloriert, bromiert und nitriert werden.

Das Formanilid: $C^6H^5 . NH(CHO)$, durch fünfstündiges Kochen von 1 Tl. Anilin und 2 Tln. Ameisensäure von 25 Proz. und darauf folgendes starkes Abkühlen des ausgeschiedenen Öles bereitet, bildet farblose, bei 46° schmelzende Nadeln; Siedep. 284°. Das Acetanilid, $C^6H^5 . NH(C^2H^3O)$, bildet farblose, bei 113° schmelzende Blätter (s. unten); das Oxanilid: $(C^6H^5 . NH)^2(C^2O^2)$, glänzende, bei 245° schmelzende Blättchen.

Als Fetron wird ein Gemisch aus 3 Tln. Stearinsäureanilid: $C^6H^5 . NH(C^{18}H^{35}O)$, und 97 Tln. Vaseline als Salbengrundlage empfohlen.

Das Benzanilid: $C^6H^5.NH(C^7H^5O)$, durch Zusammenbringen von Anilin und Benzoylchlorid in äquivalenten Mengen gebildet, kristallisiert in farblosen, bei 160 bis 161° schmelzenden, sublimierbaren Blättchen, die sich in 58 Tln. kalten Alkohols, nicht in Wasser lösen. Als Antipyretikum empfohlen.

Das Carbanilid: $CO<\substack{NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5}$, Diphenylharnstoff, entsteht durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Anilin, sowie von HgO auf Thiocarbanilid (s. unten). Es bildet seideglänzende, bei 235° schmelzende Nadeln, die durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid in Wasser, Anilin und Isocyansäure-Phenyläther: $CO:N.C^6H^5$, Carbanil (Siedep. 166°), zerfallen. Letztere Verbindung entsteht auch beim Leiten von $COCl^2$ über geschmolzenes salzsaures Anilin. Durch Einwirkung von Ammoniak geht das Carbanil in Phenylharnstoff: $CO<\substack{NH.C^6H^5\\NH^2}$, über; farblose, bei 144° schmelzende Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind.

Phenylurethane: $CO<\substack{NH.C^6H^5\\OR^I}$ (R^I = einwertiges Alkoholradikal), entstehen durch Schütteln äquivalenter Mengen Chlorkohlensäureäther und Anilin bei Gegenwart von Wasser. Phenyl-Äthylurethan: $CO<\substack{NH.C^6H^5\\O.C^2H^5}$, Euphorin, bildet farblose, bei 50 bis 52° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther sind.

Acetanilid: $C^6H^5.NH(C^2H^3O)$.

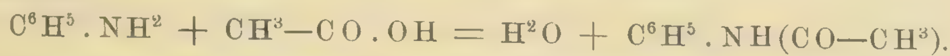
Molekulargewicht: 135 (*135,07 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 71,08; H: 6,72; N: 10,36; O: 11,84.)

Antifebrin.

Das von Gerhard entdeckte Acetanilid wird seit 1886 unter dem Namen „Antifebrin" als Fiebermittel arzneilich angewendet (Cohn, Hepp).

Darstellung: Zur Darstellung des Acetanilids kocht man in einem Kolben gleiche Gewichtsteile Anilin und Eisessig 8 bis 9 Stunden bzw. so lange am Rückflußkühler, bis die Masse nach dem Erkalten erstarrt. Hierauf gießt man das noch warme Reaktionsprodukt unter Umrühren in die zwei- bis dreifache Menge kalten Wassers, sammelt die zerkleinerte Masse nach 24 stündigem Stehen auf einem Colatorium, wäscht dieselbe mit Wasser aus, preßt sie ab und kristallisiert sie, unter Anwendung von etwas Tierkohle, aus der dreifachen Menge eines Gemisches aus 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Wasser um.



$$C^6H^5.NH^2 + CH^3\text{—}CO.OH = H^2O + C^6H^5.NH(CO\text{—}CH^3).$$

Da das Acetanilid bei 295° siedet, so kann obiges Reaktionsprodukt auch durch Destillation gereinigt werden, wobei man die unter 200° übergehenden Anteile verwirft.

Eigenschaften. Das Acetanilid bildet farblose, glänzende, geruchlose Blättchen oder rhombische Tafeln von schwach brennendem Geschmack, die bei 113 bis 114° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung bei 295°. Es löst sich bei 15° in etwa 200 Tln., bei 100° in etwa 22 Tln. Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol, Äther (1 : 13) und Chloroform (1 : 6) ist dasselbe leicht löslich. In der

10fachen Menge Salzsäure von 25 Proz. löst sich 0,1 g Acetanilid beim sanften Umschwenken zunächst auf, scheidet sich jedoch beim Schütteln nach kurzer Zeit als Hydrochlorid wieder aus. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Salzsäure wird das Acetanilid in Anilin und Essigsäure gespalten. Eisenchlorid rötet die kalt gesättigte wässerige Auflösung des Acetanilids nicht. Durch Einwirkung von Brom auf Acetanilid, welches in Eisessig gelöst ist, wird Acet-Bromanilid: $C^6H^4Br.NH(C^2H^3O)$ [1, 4], „Antisepsin", gebildet. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in monoklinen, bei 165,4° schmelzenden Prismen. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) führt in der Kälte das Acetanilid im wesentlichen in Acet-Nitroanilid: $C^6H^4(NO^2).NH.C^2H^3O$ [1, 4], über; rhombische, bei 207° schmelzende Prismen. Wird Acetanilid mit trockenem Chlorzink sechs Stunden lang auf 280° erhitzt, so wird Flavanilin: $C^{16}H^{14}N^2$, gebildet, dessen Salze sich durch intensive Gelbfärbung auszeichnen.

Erkennung. Das Acetanilid kennzeichnet sich zunächst durch den Schmelzpunkt und die Isonitrilreaktion (s. S. 170). Zu letzterem Zwecke erhitzt man etwa 0,1 g zunächst mit 2 ccm Kalilauge und alsdann diese Mischung mit 2 ccm Alkohol und drei bis vier Tropfen Chloroform. Kocht man ferner etwa 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proz. etwa eine Minute lang in einem engen Reagenzglase, fügt der klaren Lösung 3 ccm Wasser und einen Tropfen flüssiger Carbolsäure zu, so tritt auf Zusatz von etwas Chlorkalklösung (1 : 10) eine schmutzig rot-violette Trübung und nach Übersättigung der Mischung mit Ammoniak eine indigblaue Färbung ein (Indophenolreaktion).

Kocht man 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proz., läßt dann erkalten und fügt hierauf fünf Tropfen frischen Chlorwassers zu, so tritt eine kornblumenblaue, allmählich wieder verschwindende Färbung ein (Ritsert). Schüttelt man ferner 0,1 g Acetanilid mit 1 ccm einer Lösung von 0,01 g $K^2Cr^2O^7$ in 5 g H^2O und 15 g H^2SO^4, so tritt zunächst eine lebhaft rote Färbung auf, die rasch in Blau und Blaugrün übergeht, welches alsbald verblaßt.

Prüfung. Das Acetanilid bilde farblose, geruchlose, bei 113 bis 114° schmelzende, vollständig flüchtige Kristalle, deren wässerige oder verdünnt alkoholische Lösung neutral reagiert. In 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure löse sich 0,1 g Acetanilid in der Kälte ohne Färbung auf, ebenso bleiben 0,1 g des Präparates beim Schütteln mit 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. ungefärbt.

Nachweis des Acetanilids im Harn. Das Acetanilid passiert den Organismus kaum unzersetzt, zum größten Teile wird es in Anilin und Essigsäure gespalten und ersteres dann als Paramidophenol bzw. Paramidophenolschwefelsäure ausgeschieden. Zum Nachweis dieser Ausscheidungsprodukte im Harn koche man letzteren einige Minuten lang mit $^1/_4$ Volum offizineller Salzsäure und schüttele nach dem Erkalten mit Äther aus. Der Verdunstungsrückstand des Äthers werde hierauf mit wenig Wasser aufgenommen und die Lösung der Indophenolreaktion (s. oben) unterworfen.

Um unverändertes Anilin im Antifebrinharn nachzuweisen, unterwerfe man denselben, nach Zusatz von etwas Natronlauge, der Destillation oder

schüttele ihn mit Äther aus. Das Destillat oder der Ätherverdunstungsrückstand ist dann, wie S. 1045 angegeben, auf Anilin zu prüfen.

Diacetanilid: $C^6H^5.N(C^2H^3O)^2$, entsteht beim Erhitzen von Acetanilid mit Essigsäure auf 200 bis 250° oder von Phenylsenföl mit Essigsäure auf 130 bis 140°. Farblose, bei 111° schmelzende, blätterige Kristalle.

Antinervin soll ein Gemisch aus 50 Tln. Acetanilid, 25 Tln. Bromammonium und 25 Tln. Salicylsäure, Antikol ein Gemisch aus 75 Tln. Acetanilid, 17,5 Tln. Natriumbicarbonat und 7,5 Tln. Weinsäure, Exodyne ein Gemisch aus 90 Tln. Acetanilid, 5 Tln. Natriumbicarbonat und 5 Tln. Natriumsalicylat sein.

Methylacetanilid: $C^6H^5.N\begin{cases}CH^3\\C^2H^3O\end{cases}$, Methylantifebrin, Exalgin, durch Erhitzen von Methylanilin mit Acetylchlorid darstellbar, bildet farblose, bei 101° schmelzende Prismen, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Es siedet bei 245°. Dem Acetanilid in seinem Verhalten ähnlich.

Phenylglycocoll: $C^6H^5.NH—CH^2—CO.OH$, Phenylamidoessigsäure, Anilidoessigsäure, beim Erhitzen von Monochlor- oder Monobromessigsäure mit Anilin entstehend, bildet kleine, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 126 bis 127° schmelzende Kristalle. Bei 140 bis 150° verwandelt es sich unter Wasserabspaltung in ein bei 263° schmelzendes Anhydrid: $C^6H^5.N\langle\begin{matrix}CH^2\\ |\\ CO\end{matrix}$. Mit Ätzkali an der Luft geschmolzen, liefert Phenylglycocoll Indigblau.

Das Thiocarbanilid: $CS\langle\begin{matrix}NH.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, Diphenylthioharnstoff, entsteht, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff, beim Erwärmen von Anilin und Schwefelkohlenstoff. Es bildet farblose, bei 154° schmelzende Blättchen. Durch längeres Kochen mit Salzsäure oder mit Phosphorsäure geht es in Phenylsenföl: $C^6H^5.NCS$ (Siedep. 222°), über. Letztere Verbindung entsteht neben dem in Prismen (Schmelzp. 143°) kristallisierenden Triphenylguanidin: $C\begin{matrix}NH.C^6H^5\\=N.C^6H^5\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, aus dem Thiocarbanilid auch durch Einwirkung alkoholischer Jodlösung. Durch Entschwefelung mittels Bleioxyd in ammoniakalischer Lösung wird das Thiocarbanilid in das in Nadeln (Schmelzp. 147°) kristallisierende Diphenylguanidin: $C\begin{matrix}NH.C^6H^5\\=NH\\NH.C^6H^5\end{matrix}$, durch Entschwefelung mittels Quecksilberoxyd in Benzollösung, in das nur schwer kristallisierende Carbodiphenylimid: $C(N.C^6H^5)^2$, verwandelt.

Phenylthiobiuret: $C^6H^5.NH.CS.NH.CS.NH^2$, entsteht durch Einwirkung von Perthiocyansäure (s. S. 828) auf Anilin bei 100°. Glänzende, in Wasser unlösliche Blättchen. Durch Oxydation geht es in das als Antiseptikum empfohlene Thiuret: $C^8H^7N^3S^2$, über. Leichtes, geruchloses, kristallinisches Pulver von schwach basischen Eigenschaften, welches fast unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Äther ist. Bei Berührung mit Alkalien gibt es leicht Schwefel ab (Bayer & Co.).

Chloroform führt das Anilin bei Gegenwart von alkoholischer Kalilösung in das giftige, ekelhaft riechende, bei 166° unter Polymerisation siedende Phenylisocyanür: $C^6H^5.NC$, Isobenzonitril (s. S. 170), Vierfach-Chlorkohlenstoff in Triphenylguanidin (s. oben) und in Rosanilin (siehe dort) über.

Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, ist zuerst 1864 von A. W. Hofmann durch Erhitzen von Rosanilin oder Anilinblau erhalten worden; dasselbe wird gewonnen durch Erhitzen von Anilin mit salzsaurem Anilin auf 220 bis 240° (Girard, De Laire):



$$C^6H^5.NH^2 + C^6H^5.NH^2, HCl = (C^6H^5)^2NH + NH^4Cl.$$

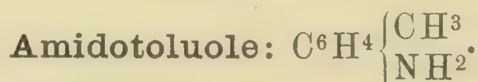
Auch beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink-Anilin oder mit Chlorzink-Ammoniak auf 250 bis 260° wird Diphenylamin gebildet.

Es bildet farblose, monokline, bei 54° schmelzende Kristalle von schwach blumenähnlichem Geruch, die sich kaum in Wasser lösen. Es siedet bei 310°. Es ist nur eine schwache Base.

Das Diphenylamin dient als höchst empfindliches Reagens auf Salpetersäure (s. I. anorg. Tl., S. 325), sowie zur Darstellung des Diphenylaminblaus, der Diphenylaminorange (s. dort), des Aurantia- oder Kaisergelbs, des Ammoniumsalzes des durch Einwirkung von Salpetersäure gebildeten Hexanitrodiphenylamins: $NH[C^6H^2(NO^2)^3]^2.NH^3$, usw.

Sulfaminol: $NH<\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^3.OH}{C^6H^4}>S^2$, Thio-Oxydiphenylamin, ist als Antiseptikum empfohlen. Meta-Oxydiphenylamin (durch Erhitzen von Anilin mit Resorcin darstellbar) wird mit Natronlauge und Schwefel gekocht und aus der filtrierten Lösung das Sulfaminol durch Chlorammonium gefällt. Gelbes, bei 155° schmelzendes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Essigsäure und Alkalien ist (E. Merck).

Triphenylamin: $(C^6H^5)^3N$, entsteht bei der Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium: $C^6H^5.NK^2$ (dargestellt durch Lösen von Kalium in Anilin). Es bildet glänzende, bei 127° schmelzende, tafelförmige Kristalle. Mit Säuren bildet es keine Salze. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich zunächst mit violetter, allmählich in Dunkelblau übergehender Farbe.



Amidotoluole: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$.

Toluidine.

Die drei isomeren Toluidine entstehen durch Reduktion der entsprechenden Nitrotoluole (s. S. 1041) mittels Eisen und Essigsäure oder Eisen und Salzsäure. Ortho- und Paratoluidin, welche als Gemenge bei der Reduktion der durch Nitrierung von Toluol gebildeten Nitrotoluole entstehen, können durch die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in Äther (die Orthoverbindung ist viel leichter löslich als die Paraverbindung) getrennt werden.

Orthotoluidin (1, 2) siedet bei 197°; es erstarrt bei —20° noch nicht. Metatoluidin (1, 3) siedet bei 203° und erstarrt bei —13°; Paratoluidin (1, 4) bildet tafelförmige, bei 43° schmelzende Kristalle; es siedet bei 200°.

Acettoluid: $C^6H^4(CH^3)NH.C^2H^3O$ (1, 2), ähnelt in Darstellung und Eigenschaften dem Acetanilid (s. S. 1051); es schmilzt bei 110° und siedet bei 296°. Die entsprechende Metaverbindung (1, 3) schmilzt bei 65,5°, die Paraverbindung (1, 4) bei 153°. Als Antipyretikum empfohlen.

Den Toluidinen isomer ist das stark basische, in seinen Eigenschaften den Aminbasen der Fettkörperklasse ähnliche Benzylamin: $C^6H^5.CH^2.NH^2$, welches bei der Einwirkung von Ammoniak auf Benzylchlorid: $C^6H^5.CH^2Cl$, neben Dibenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^2NH$, und Tribenzylamin: $(C^6H^5.CH^2)^3N$, sowie bei verschiedenen anderen Reaktionen gebildet wird. Das Benzylamin bildet eine farblose, in Wasser lösliche, bei 187° siedende Flüssigkeit; das Dibenzylamin ist ein dickflüssiges Öl; das Tribenzylamin kristallisiert in farblosen, bei 91° schmelzenden Blättchen.

Amidoxylole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\NH^2\end{cases}$, Xylidine, sind theoretisch sechs isomere möglich und auch tatsächlich bekannt. Die Xylidine bilden meist farblose, dem Anilin ähnliche Flüssigkeiten. Das Ortho-Xylidin (1, 2, 4; CH^3 zu CH^3 1, 2) schmilzt bei 49°. Das käufliche Xylidin besteht im wesentlichen aus Meta-Xylidin (1, 3, 4; CH^3 zu CH^3 1, 3); Siedep. 215°.

Das Amidomesitylen: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, Mesidin, siedet bei 230°; Amidopseudocumol: $C^6H^2(CH^3)^3NH^2$, Pseudocumidin, bildet Prismen, die bei 68° schmelzen.

II. Diamine.

Die Diamine werden durch Reduktion der entsprechenden Dinitro- oder Nitroamidoverbindungen mittels Zinn und Salzsäure gebildet. Sie sind zweisäurige Basen, deren Salze meist gut kristallisieren.

Orthodiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,2-Phenylendiamin, bildet vierseitige, bei 102° schmelzende Tafeln; das Metadiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,3-Phenylendiamin, eine kristallinische, bei 63° schmelzende Masse, das Paradiamidobenzol: $C^6H^4(NH^2)^2$, 1,4-Phenylendiamin, farblose, bei 140° schmelzende Kristalle.

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz des Metadiamidobenzols: $C^6H^4(NH^2)^2$, 2 HCl und $C^6H^4(NH^2)^2$, H^2SO^4, finden als höchst empfindliche Reagenzien auf salpetrige Säure (s. I. anorg. Tl., S. 149) Verwendung (Griess). Das Paraphenylendiamin: **Ursol,** dient als Haarfärbemittel und als Reagens in der Milchanalyse.

Dimethyl-Paradiamidobenzol: $C^6H^4\begin{matrix}NH^2\\N(CH^3)^2\end{matrix}$ (1, 4), Dimethyl-Paraphenylendiamin, ist nach E. Fischer ein außerordentlich empfindliches Reagens auf H^2S (s. I. anorg. Tl., S. 150). Dasselbe entsteht auch durch Reduktion von Nitrosodimethylanilin (s. S. 1050) mit Zinn und Salzsäure. Farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 41° schmelzende Nadeln. Durch Behandlung in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff und dann mit Eisenchlorid wird Methylenblau: $C^{16}H^{18}N^3SCl + 3H^2O$, als dunkelblaues, in Wasser wenig, in Alkohol ziemlich leicht lösliches Pulver gebildet (Koch, Bernthsen).

Tetramethyl-Paradiamidobenzol: $C^6H^4[N(CH^3)^2]^2$ (1, 4), ist als empfindliches Reagens auf aktiven Sauerstoff verwendet worden (s. I. anorg. Tl., S. 137: Tetramethyl-Paraphenylendiamin).

Diamidotoluole: $C^6H^3CH^3(NH^2)^2$, Toluylendiamine, existieren als sechs Isomere, welche sämtlich kristallisierbar sind.

III. Triamine.

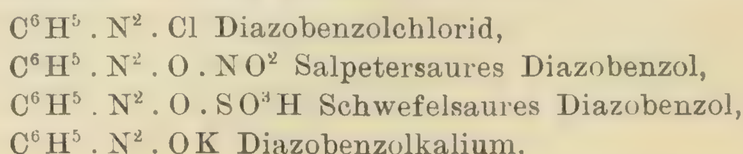
Von den Triaminen des Benzols, den Triamidobenzolen: $C^6H^3(NH^2)^3$, sind alle drei bekannt, von denen das eine (1, 2, 3) meist rot gefärbte, im reinen Zustande jedoch farblose, bei 103° schmelzende Kristalle, das andere (1, 2, 4) eine farblose, sich jedoch rasch rot färbende, bei 132° schmelzende Masse bildet, wogegen das dritte (1, 3, 5) nur in Gestalt seiner Salze isoliert ist.

Die Tetraamidobenzole: $C^6H^2(NH^2)^4$, und das Pentaamidobenzol: $C^6H(NH^2)^5$, sind nur von geringer Beständigkeit.

e) Diazoverbindungen.

Als „Diazoverbindungen" bezeichnet man eine Anzahl stickstoffhaltiger aromatischer Verbindungen, welche sich von der zweiwertigen Gruppe $-N^2-$ derartig ableiten, daß die eine Affinität derselben durch einen ein-

wertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest, die andere durch eine einwertige, elektronegative Gruppe gesättigt ist, z. B.:



$C^6H^5 . N^2 . Cl$ Diazobenzolchlorid,

$C^6H^5 . N^2 . O . NO^2$ Salpetersaures Diazobenzol,

$C^6H^5 . N^2 . O . SO^3H$ Schwefelsaures Diazobenzol,

$C^6H^5 . N^2 . OK$ Diazobenzolkalium.

Die Diazoverbindungen, welche wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit wissenschaftlich und farbentechnisch von hoher Bedeutung sind, wurden von P. Griess 1858 bis 1866 entdeckt. Mit der Erforschung ihrer Konstitution beschäftigten sich Kekulé, Blomstrand, Erlenmeyer, Bamberger, Hantzsch u. a.

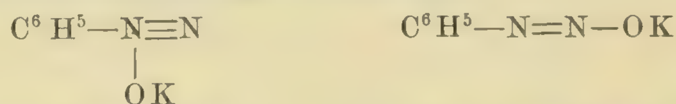
Bis vor kurzem war bezüglich der Konstitution der Diazoverbindungen die Kekulésche Anschauung, nach welcher die Gruppe N^2 in —N=N— aufzulösen ist, allgemein acceptiert. Hiermit stand besonders die leichte Überführbarkeit der Diazoverbindungen in Hydrazine (s. S. 1059) im Einklang. In neuerer Zeit gewinnt jedoch die Blomstrandsche Ansicht mehr an Bedeutung. Nach letzterer bringt man die Salze der Diazoverbindungen auf Grund ihres kryoskopischen Verhaltens und ihrer elektrischen Leitfähigkeit mit den Salzen der Ammoniumbasen (s. S. 764) in Beziehung und bezeichnet dieselben daher als „Diazoniumsalze“:



$C^6H^5—N ⋮ (CH^3)^3$ | Cl $C^6H^5—N ⋮ N$ | Cl

Trimethyl-Phenylammoniumchlorid   Diazobenzolchlorid.

Die Diazogruppe $—N^2—$ würde sich somit in den oben erwähnten Diazoniumsalzen aus einem fünfwertigen und einem dreiwertigen Stickstoffatom zusammensetzen: =N≡N. Die den Diazoniumsalzen entsprechenden Hydrate, z. B.: $C^6H^5 . N^2 . OH$, sind sehr unbeständig. Etwas beständiger sind deren Kaliumsalze, welche aus Diazoniumchloridlösungen durch starke Kalilauge abgeschieden werden. Diazobenzokalium: $C^6H^5 . N^2 . OK$, bildet perlmutterglänzende Blättchen. Letzteres Salz geht beim Erwärmen mit Kalilauge auf 130° in Isodiazobenzolkalium über, eine Verbindung, welche sich, im Gegensatz zu dem Diazobenzolkalium, nur schwierig mit Phenolen und aromatischen Aminen verbindet. In dem Isodiazobenzolkalium und in anderen Isodiazoverbindungen nimmt man die Kekulésche Diazogruppe —N=N—, in dem Diazobenzolkalium und anderen Diazoniumsalzen dagegen die Blomstrandsche Diazogruppe N≡N< an:



$C^6H^5—N≡N$ | OK $C^6H^5—N=N—OK$

Diazobenzolkalium   Isodiazobenzolkalium.

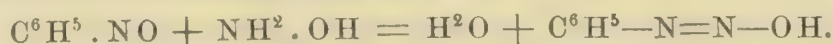
Nach Hantzsch ist die Isomerie der Diazo- und der Isodiazoverbindungen auf geometrische Isomerie zurückzuführen:



$C^6H^5 . N$ / $KO . N$ $C^6H^5 . N$ / $N . OK$

Syn-Diazobenzolkalium   Anti-Diazobenzolkalium.

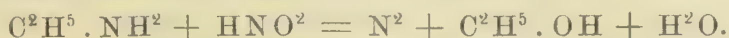
Die Isodiazoverbindungen entstehen auch durch Vereinigung von Nitrosobenzolen mit Hydroxylamin, z. B.:



$$C^6H^5 . NO + NH^2 . OH = H^2O + C^6H^5—N=N—OH.$$

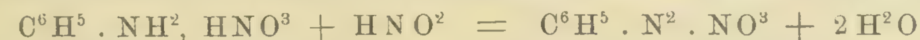
Nach dieser Bildungsweise hat man die Isodiazoverbindungen zu den Nitrosaminen in Beziehung gebracht: $C^6H^5—NH . NO$.

Wie S. 765 erörtert ist, wirkt salpetrige Säure auf primäre Monamine der Fettreihe derartig ein, daß die NH^2-Gruppe unter Entwickelung von Stickstoff direkt durch die OH-Gruppe ersetzt wird, z. B.:



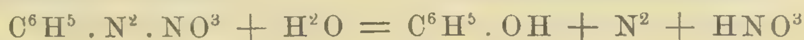
$$C^2H^5.NH^2 + HNO^2 = N^2 + C^2H^5.OH + H^2O.$$

Bei den aromatischen Amidoverbindungen findet dieser Vorgang in zwei Phasen statt, indem zunächst (bei 0^0) eine Diazoverbindung gebildet wird, welche beim Erwärmen, unter Abgabe des gesamten Stickstoffs, leicht in eine Hydroxylverbindung — Phenol — übergeführt werden kann (Griess), z. B.:



$$C^6H^5.NH^2, HNO^3 + HNO^2 = C^6H^5.N^2.NO^3 + 2H^2O$$

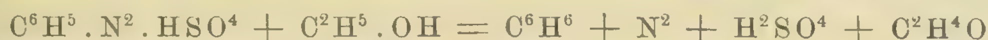
Salpetersaures Anilin — Salpeters. Diazobenzol



$$C^6H^5.N^2.NO^3 + H^2O = C^6H^5.OH + N^2 + HNO^3$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenol.

Die Umwandlung der Diazoverbindungen in Phenole findet besonders glatt beim Erwärmen ihrer schwefelsauren Salze mit Wasser statt. Kocht man dieselben dagegen mit starkem Alkohol, so wird die Gruppe N^2 durch Wasserstoff ersetzt und infolgedessen ein Kohlenwasserstoff gebildet (Griess), z. B.:



$$C^6H^5.N^2.HSO^4 + C^2H^5.OH = C^6H^6 + N^2 + H^2SO^4 + C^2H^4O$$

Schwefels. Diazobenzol — Alkohol — Benzol — Aldehyd.

Neben obiger Reaktion vollzieht sich häufig noch eine zweite, unter Bildung von Phenoläthern:



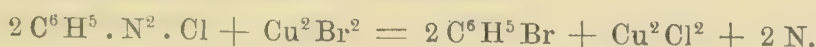
$$C^6H^5.N^2.HSO^4 + C^2H^5.OH = C^6H^5.O.C^2H^5 + N^2 + H^2SO^4.$$

Erhitzt man die Platindoppelsalze der Diazoverbindungen (aus deren Lösungen durch Platinchlorid fällbar) mit Soda, so destillieren Monochlorsubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe über (siehe S. 1037) — Griess —. Die gleiche Zersetzung wird durch Kochen der Diazoverbindungen mit Kupferchlorür und Salzsäure bewirkt (Sandmeyer). Kocht man die Tribromide der Diazoverbindungen, welche bei der Einwirkung von bromhaltiger Bromwasserstoffsäure auf ihre Nitrate entstehen, mit starkem Alkohol, oder die Diazoverbindungen selbst mit Kupferbromür, so werden Monobromsubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe gebildet, z. B.:



$$C^6H^5.N^2.Br^3 = C^6H^5Br + N^2 + Br^2$$

Diazobenzoltribromid — Brombenzol



$$2C^6H^5.N^2.Cl + Cu^2Br^2 = 2C^6H^5Br + Cu^2Cl^2 + 2N.$$

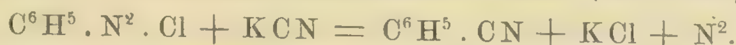
Die entsprechenden Jodsubstitutionsprodukte werden durch Kochen der Sauerstoffsalze der Diazoverbindungen mit Jodwasserstoff, Jodkalium oder Kupferjodür erzeugt (Griess), z. B.:



$$C^6H^5.N^2.HSO^4 + HJ = N^2 + H^2SO^4 + C^6H^5J$$

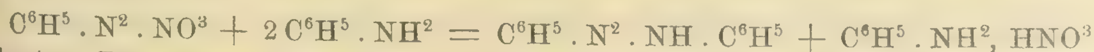
Schwefels. Diazobenzol — Jodbenzol.

Fügt man zu einer mit Cyankalium versetzten Kupfersulfatlösung Diazobenzolchlorid, so entstehen aromatische Nitrile (Sandmeyer), z. B.:



$$C^6H^5.N^2.Cl + KCN = C^6H^5.CN + KCl + N^2.$$

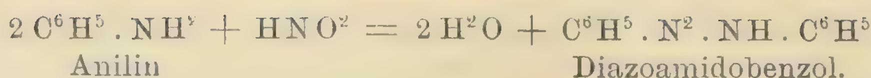
Mit primären und sekundären aromatischen Monaminen vereinigen sich die Salze der Diazoverbindungen direkt zu Diazoamidoverbindungen, z. B.:



$$C^6H^5.N^2.NO^3 + 2C^6H^5.NH^2 = C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5 + C^6H^5.NH^2, HNO^3$$

Salpeters. Diazobenzol — Anilin — Diazoamidobenzol — Salpeters. Anilin.

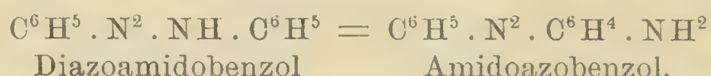
Letztere Verbindungen entstehen direkt, wenn salpetrige Säure auf eine alkoholische oder ätherische Lösung des betreffenden aromatischen Monamins einwirkt, z. B.:



$$2\,C^6H^5.NH^2 + HNO^2 = 2\,H^2O + C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5$$

Anilin — Diazoamidobenzol.

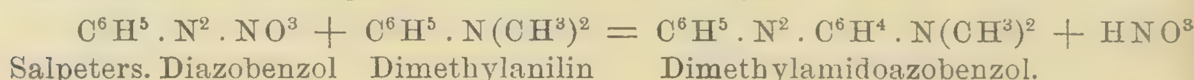
Die Diazoamidoverbindungen leiten sich von der zweiwertigen Gruppe —N=N—NH— derartig ab, daß die am N vorhandene freie Affinität durch einen einwertigen aromatischen Rest, die an der NH-Gruppe befindliche freie Affinität durch einen einwertigen aromatischen oder aliphatischen Rest ersetzt ist. Die Diazoamidoverbindungen sind meist gelbe, neutrale Stoffe, die sich nicht mit Säuren verbinden. Bei der Einwirkung von Agenzien verhalten sie sich den Diazoverbindungen sehr ähnlich. Die Diazoamidoverbindungen erleiden unter gewissen Bedingungen (Stehen mit Alkohol oder durch Einwirkung einer geringen Menge salzsauren Anilins) leicht eine Umlagerung zu Amidoazoverbindungen, z. B.:



$$C^6H^5.N^2.NH.C^6H^5 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.NH^2$$

Diazoamidobenzol — Amidoazobenzol.

Die Amidoazoverbindungen entstehen direkt bei der Einwirkung tertiärer aromatischer Monamine auf Diazoverbindungen (primäre und sekundäre Monamine erzeugen Diazoamidoverbindungen, s. oben), z. B.:

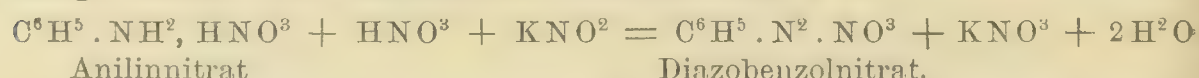


$$C^6H^5.N^2.NO^3 + C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.N^2.C^6H^4.N(CH^3)^2 + HNO^3$$

Salpeters. Diazobenzol — Dimethylanilin — Dimethylamidoazobenzol.

Die Salze der Diazoverbindungen, die Diazoniumsalze, sind meist kristallinische, farblose, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Stoffe, welche wenig beständig sind. Sie bräunen sich an der Luft und zersetzen sich im trockenen Zustande beim Erhitzen oder durch Schlag, bisweilen scheinbar auch ohne äußere Veranlassung unter heftiger Explosion. Man lasse daher größere Mengen als 0,1 bis 0,2 g der Diazobenzolsalze nicht trocken werden.

Das salpetersaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.NO^3$, und das schwefelsaure Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.HSO^4$, bilden farblose, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Sie entstehen, wenn man zu den entsprechenden Anilinsalzen, welche mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Wasser versetzt sind, so lange unter sorgfältiger Eiskühlung Salpetrigsäureanhydrid leitet, bis eine Probe auf Zusatz von Kalilauge kein Anilin mehr abscheidet, und man hierauf die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt. Zur Darstellung der Umwandlungsprodukte des Diazobenzols (oder anderer Diazoverbindungen) kann man das betreffende Diazobenzolsalz auch in der Weise darstellen, daß man bei 0° auf eine Lösung von Anilin in zwei Äquivalenten verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure die Lösung einer äquivalenten Menge Kalium- oder Natriumnitrit einwirken läßt, z. B.:



$$C^6H^5.NH^2, HNO^3 + HNO^3 + KNO^2 = C^6H^5.N^2.NO^3 + KNO^3 + 2\,H^2O$$

Anilinnitrat — Diazobenzolnitrat.

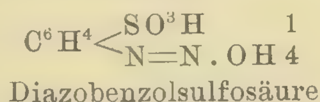
Das Diazobenzol: $C^6H^5.N^2.OH$, ist im freien Zustande kaum bekannt. Dasselbe entsteht durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Diazobenzolchlorid. Das aus Diazobenzolkalium (s. S. 1056) durch Essigsäure ausgeschiedene gelbe, explosive Öl scheint ein Anhydrid des Diazobenzols zu sein. Über Isodiazobenzol s. S. 1056.

Diazobenzolchlorid: $C^6H^5.N^2.Cl$, kann auch aus einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von salzsaurem Anilin, die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und auf + 5° abgekühlt ist, durch allmählichen Zusatz einer äquivalenten Menge Amylnitrit kristallinisch erhalten werden.

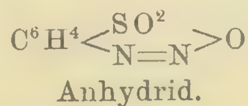
Diazobenzolsulfosäure: $C^6H^5.N^2.SO^3H$. Das Kaliumsalz derselben: $C^6H^5.N^2.SO^3K$, entsteht beim Eintragen von salzsaurem oder salpetersaurem

Diazobenzol in eine gesättigte, mit Eis gekühlte, neutrale oder schwach alkalische Lösung von Kaliumsulfit, wobei die Flüssigkeit zu einem gelben Kristallbrei erstarrt (s. unten). Durch Eintragen des auf diese Weise gebildeten Kaliumsalzes in überschüssige verdünnte Schwefelsäure entsteht die freie Diazobenzolsulfosäure als eine wenig beständige, kaum isolierbare Verbindung.

Die als Reagens auf Aldehyde (s. S. 337) und auch auf Traubenzucker im Harn verwendete Diazobenzolsulfosäure ist das Anhydrid der Para-Diazobenzolsulfosäure:



Diazobenzolsulfosäure



Anhydrid.

Zur Darstellung dieses Anhydrids löst man Sulfanilsäure (s. S. 1047) in wenig überschüssiger, heißer Natronlauge, verdünnt die Lösung so weit mit Wasser, daß beim Abkühlen auf 50^0 keine Ausscheidung erfolgt, fügt dann etwas mehr als die berechnete Menge (1 Mol.) Natriumnitrit zu und gießt das Gemisch in kalte, überschüssige, verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren ein. Das Diazobenzolsulfosäureanhydrid scheidet sich beim Abkühlen als weißes, sandig-kristallinisches Pulver aus, welches durch Absaugen und Auswaschen mit kaltem Wasser zu reinigen ist (E. Fischer). Man halte im trockenen Zustande nur kleine Mengen in lose verschlossenen Gefäßen vorrätig. Farblose, allmählich sich rötlich färbende Nadeln, die in kaltem Wasser sehr schwer, in Wasser von 60 bis 70^0 leicht löslich sind.

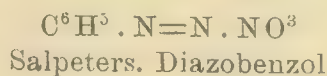
Das Diazoamidobenzol: $C^6H^5 . N^2 . NH . C^6H^5$, Diazobenzol-Amidobenzol, bildet goldgelbe, in Wasser unlösliche, in kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 96^0 schmelzen und bei höherer Temperatur verpuffen. Das Diazoamidobenzol wird am leichtesten erhalten, wenn eine Lösung von 2 Mol. Anilin in verdünnter Salzsäure (3 Mol. HCl) unter sorgfältiger Abkühlung mit 1 Mol. KNO^2 und hierauf mit 2 Mol. Natriumacetat versetzt wird. Fügt man an Stelle von Natriumacetat Natronlauge zu, so scheidet sich das isomere Amidoazobenzol aus. Bei der Behandlung mit Zinkstaub und Essigsäure in kalter alkoholischer Lösung geht das Diazoamidobenzol in Phenylhydrazin über. Über dessen Darstellung siehe unten. Das durch molekulare Umlagerung des Diazoamidobenzols entstehende, in gelben, bei 123^0 schmelzenden Nadeln kristallisierende Amidoazobenzol: $C^6H^5 . N^2 . C^6H^4 . NH^2$, findet unter dem Namen Anilingelb beschränkte Verwendung.

Das Toluidin, das Xylidin, das Phenylendiamin, ebenso deren Substitutionsprodukte geben, entsprechend dem Anilin, ebenfalls Diazo- und Diazoamidoverbindungen.

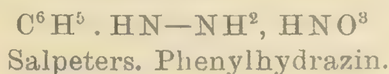
Über das Dimethylamidoazobenzol s. I. anorg. Tl., S. 640, über weitere Diazoverbindungen s. Azofarbstoffe.

f) Hydrazine.

Die als „aromatische Hydrazine" bezeichneten Verbindungen (siehe S. 778) stehen, besonders unter Zugrundelegung der Kekuléschen Anschauung (s. S. 1056), in naher Beziehung zu den Diazoverbindungen. Sie leiten sich von dem Diamid: $H^2N—NH^2$ (s. S. 451), durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff durch einen einwertigen aromatischen Kohlenwasserstoffrest ab, z. B.:



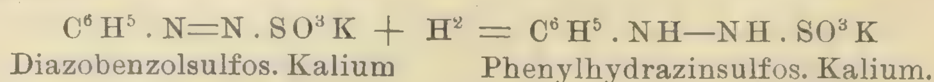
Salpeters. Diazobenzol



Salpeters. Phenylhydrazin.

Die aromatischen Hydrazine bilden einsäurige, stark reduzierend wirkende Basen, die sich mit 1 Mol. einer einbasischen Säure direkt zu Salzen ver-

einigen. Sie entstehen bei der Reduktion der diazosulfonsauren Salze mittels Zinkstaub und Essigsäure, Zinnchlorür und Salzsäure oder schwefliger Säure, z. B.:



$$C^6H^5.N{=}N.SO^3K + H^2 = C^6H^5.NH{-}NH.SO^3K$$

Diazobenzolsulfos. Kalium   Phenylhydrazinsulfos. Kalium.

Durch Kochen mit Salzsäure geht das zunächst gebildete sulfonsaure Salz in ein salzsaures Hydrazin und letzteres durch Kalilauge dann in die freie Verbindung über (E. Fischer).

Phenylhydrazin: $C^6H^5.NH{-}NH^2$, von E. Fischer 1875 entdeckt. Zur Darstellung wird a) eine Lösung von 20 Tln. Anilin in 50 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und 80 Tln. Wasser mit der berechneten Menge Natriumnitrits (1 Mol., in der zweifachen Menge Wasser gelöst und mit Salzsäure schwach angesäuert) bei 0^0 versetzt und die so resultierende Lösung von Diazobenzolchlorid dann sofort in eine sorgfältig mit Eis gekühlte, gesättigte Lösung von neutralem Natriumsulfit (2 Mol. Na^2SO^3 auf 1 Mol. Anilin) unter Umrühren in kleinen Portionen, unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, eingetragen. Das nach einiger Zeit, nach Beendigung der Reaktion, ausgeschiedene, gelbe diazobenzolsulfosaure Natrium: $C^6H^5.N{=}N.SO^3Na$, wird hierauf durch gelindes Erwärmen im Wasserbade größtenteils wieder gelöst und sodann die Flüssigkeit mit Essigsäure und Zinkstaub bis zur vollständigen Entfärbung versetzt. Die filtrierte Mischung ist hierauf zum Sieden zu erhitzen und mit $^1/_3$ Vol. rauchender Salzsäure zu mischen. Aus dem ausgeschiedenen salzsauren Phenylhydrazin ist die freie Base durch Natronlauge abzuscheiden, durch Pottasche zu entwässern und schließlich durch Rektifikation zu reinigen.

b) Zu einer Lösung von 10 Tln. Anilin in 200 Tln. konzentrierter Salzsäure setzt man unter Abkühlung durch Eis allmählich eine Lösung von 7,5 Tln. Natriumnitrit in 50 Tln. Wasser und hierauf eine Lösung von 45 Tln. Zinnchlorür in 45 Tln. konzentrierter Salzsäure. Nach kurzer Zeit gesteht die Masse zu einem Kristallbrei von salzsaurem Phenylhydrazin, aus dem, wie oben erörtert ist, die freie Base abgeschieden wird (V. Meyer).

Dicke, monokline Tafeln, die bei $19,6^0$ schmelzen; Siedep. 241 bis 242^0. Bei 23^0 besitzt es ein spez. Gew. von 1,097. Mit Wasser liefert es ein kristallisiertes, bei $24,1^0$ schmelzendes Hydrat: $2\,C^6H^5.N^2H^3 + H^2O$. In kaltem Wasser ist das Phenylhydrazin wenig löslich, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Äther. Dasselbe ist eine einsäurige Base, die mit Säuren gut kristallisierende Salze liefert: das Hydrochlorid: $C^6H^8N^2, HCl$, und das Sulfat: $(C^6H^8N^2)^2H^2SO^4$, bilden glänzende, in Wasser leicht lösliche Blättchen. Das Phenylhydrazin und seine Salze wirken stark reduzierend. Mit Aldehyden und Ketonen verbindet sich das Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Phenylhydrazonen (s. dort). Da letztere Verbindungen meist in Wasser schwer löslich sind, so benutzt man das Phenylhydrazin als Reagens zu deren Kennzeichnung (1 Tl. salzsaures Phenylhydrazin und $1^1/_2$ Tle. Natriumacetat, frisch in 8 bis 10 Tln. Wasser gelöst). In besonders großer Menge dient das Phenylhydrazin zur Darstellung des Antipyrins (s. dort).

Fehlingsche Kupferlösung führt das Phenylhydrazin in der Kälte in Benzol und Anilin, in der Wärme in Benzol, Phenol und Stickstoff über. Beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200^0 wird es in Paraphenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$, verwandelt. Durch Bromalkyle wird das Phenylhydrazin in Alkyl-Phenylhydrazine verwandelt, und zwar entstehen hierbei unsymmetrische (α) und symmetrische (β) Verbindungen, z. B. α-Methyl-

Phenylhydrazin: $C^6H^5(CH^3)N—NH^2$, und β-Methyl-Phenylhydrazin: $C^6H^5.NH—NH.CH^3$, welche beide flüssig sind. Diphenylhydrazin: $(C^6H^5)^2N—NH^2$, schmilzt bei 34°.

Para-Bromphenylhydrazin: $C^6H^4Br.N^2H^3$, aus Para-Bromanilin darstellbar, schmilzt bei 106°.

Acetylphenylhydrazin: $C^6H^5.HN—NH(C^2H^3O)$, ist als „**Pyrodin** oder **Hydracetin**" von Dreschfeld und Guttmann arzneilich empfohlen worden. Dasselbe wird durch Zusammenbringen von Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid gebildet. Farblose, sechsseitige, bei 128,5° schmelzende Prismen, welche sich größtenteils ohne Zersetzung destillieren lassen. Dasselbe ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Meta-Tolylsemicarbazid: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH—NH.CO.NH^2\end{cases}(1, 3)$, **Maretin**, wird als Antipyreticum arzneilich empfohlen. Darstellbar durch Einwirkung von Meta-Tolylhydrazinsulfat auf Kaliumcyanat. Weißes, kristallinisches, geruch- und geschmackloses, bei 183 bis 184° schmelzendes Pulver, welches sich in etwa 1000 Tln. kaltem und etwa 100 Tln. siedendem Wasser, sowie in etwa 100 Tln. Weingeist mit neutraler Reaktion löst (Bayer & Co.).

Als Orthin wird von Kobert das Hydrazin der Paraoxybenzoësäure: $NH^2—NH.C^6H^3(OH)CO.OH$, arzneilich empfohlen. Die Verbindung selbst ist leicht zersetzlich, etwas haltbarer ist das Hydrochlorid.

g) Azoverbindungen.

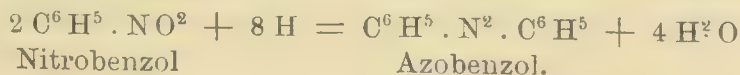
Die Azoverbindungen leiten sich von der zweiwertigen Gruppe —N=N— derartig ab, daß die beiden freien Affinitätseinheiten je durch einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste ersetzt sind, z. B.:



$$C^6H^5.N{=}N.C^6H^5 \text{ Azobenzol.}$$

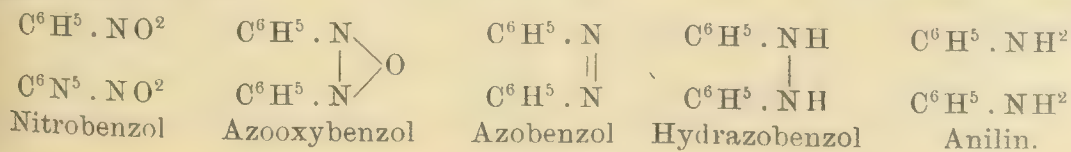
Sind die beiden aromatischen Kohlenwasserstoffreste die gleichen, z. B.: $C^6H^5—N{=}N—C^6H^5$, so bezeichnet man die Azoverbindungen als symmetrische, sind die beiden Kohlenwasserstoffreste dagegen voneinander verschieden, z. B.: $C^6H^5—N{=}N—C^6H^4.CH^3$, so bezeichnet man dieselben als unsymmetrische. Ist in den Azoverbindungen ein aromatischer und ein aliphatischer Rest durch die Gruppe —N=N— verkettet, so nennt man dieselben gemischte Azoverbindungen, z. B.: $C^6H^5—N{=}N—CH^3$.

Die symmetrischen Azoverbindungen entstehen durch Reduktion der Nitroverbindungen in alkalischer Lösung, wogegen in saurer Lösung Amidoverbindungen (s. S. 1043) gebildet werden. Zur Erzeugung der Azoverbindungen dient besonders alkoholische Kalilauge (Zinin), Natrium in methylalkoholischer Lösung (Klinger), Zinkstaub und alkoholische Kalilauge (G. Schultz), Zinnoxydulkali (Witt) usw., z. B.:



$$\underset{\text{Nitrobenzol}}{2\,C^6H^5.NO^2} + 8\,H = \underset{\text{Azobenzol.}}{C^6H^5.N^2.C^6H^5} + 4\,H^2O$$

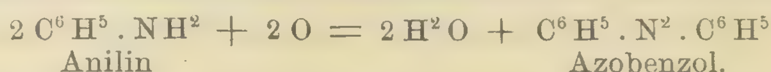
Neben den eigentlichen Azoverbindungen entstehen hierbei noch Azoxy- und Hydrazoverbindungen, Stoffe, die ebenso wie die Azoverbindungen als intermediäre Reduktionsprodukte der Nitroverbindungen aufzufassen sind, z. B.:



Nitrobenzol	Azooxybenzol	Azobenzol	Hydrazobenzol	Anilin.
$C^6H^5.NO^2$	$C^6H^5.N$	$C^6H^5.N$	$C^6H^5.NH$	$C^6H^5.NH^2$
	$\vert$ $>O$	$\Vert$	$\vert$	
$C^6N^5.NO^2$	$C^6H^5.N$	$C^6H^5.N$	$C^6H^5.NH$	$C^6H^5.NH^2$

Die Azooxyverbindungen gehen bei weiterer Reduktion in Azo- bzw. Hydrazoverbindungen, die Hydrazoverbindungen durch gemäßigte Oxydation in Azoverbindungen über.

Die symmetrischen Azoverbindungen entstehen ferner durch Oxydation primärer aromatischer Amidoverbindungen mittels Kaliumpermanganat oder Ferricyankalium in alkalischer Lösung (*Hoogewerf*, *van Dorp*, *Leeds*), z. B.:



$$2\,C^6H^5.NH^2 + 2\,O = 2\,H^2O + C^6H^5.N^2.C^6H^5$$

Anilin — Azobenzol.

Die Amidoderivate der Azoverbindungen, die Amidoazoverbindungen, entstehen leicht, wie S. 1058 erörtert ist, durch molekulare Umlagerung der Diazoamidoverbindungen, sowie bei der Einwirkung tertiärer Amidoverbindungen auf die Diazoverbindungen. Durch Eliminierung der Amidogruppe mittels der Diazoreaktion (s. S. 1057) lassen sich diese Amidoazoverbindungen in *unsymmetrische Azoverbindungen* verwandeln. Letztere entstehen auch beim Erhitzen einer Nitroverbindung mit einer Amidoverbindung und fein gepulvertem Ätzkali auf 180 bis 200° (*Sandmeyer*).

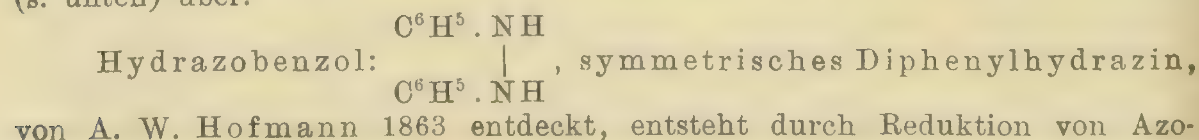
Die symmetrischen und die unsymmetrischen Azoverbindungen sind gelb bis rotbraun gefärbte, sehr beständige, kristallisierbare Stoffe, welche sich *nicht* mit Säuren zu Salzen vereinigen. Durch vorsichtige Oxydation können dieselben in Azooxyverbindungen, durch Reduktion in Hydrazo- bzw. Amidoverbindungen verwandelt werden. Die Amidoazoverbindungen finden wegen ihrer schönen Farben und wegen ihres intensiven Färbungsvermögens ausgedehnte Verwendung in der Farbentechnik (s. Teerfarbstoffe).

Die *gemischten Azoverbindungen* entstehen durch Oxydation der β-Alkyl-Phenylhydrazine (s. S. 1060) mit Quecksilberoxyd als Flüssigkeiten von eigentümlichem Geruch.

Azobenzol: $C^6H^5.N^2.C^6H^5$, von *Mitscherlich* 1834 entdeckt, entsteht durch Reduktion von Nitrobenzol mittels Natriumamalgam in alkoholischer Lösung; durch Destillation eines Gemisches gleicher Teile Nitrobenzol und Ätzkali in alkoholischer Lösung; durch Oxydation von salzsaurem Anilin mittels Kaliumpermanganat; durch Eintragen von Nitrobenzol in eine Lösung von Zinnchlorür in überschüssiger Natronlauge; durch Einwirkung von Nitrosobenzol auf Anilin oder durch Einwirkung von Zinkstaub auf die mit etwas Natronlauge versetzte Lösung von Nitrobenzol in Alkohol. Man gewinnt es am einfachsten durch Destillation eines innigen Gemisches von 1 Tl. Azooxybenzol und 3 Tln. Eisenfeile. Es bildet rote, rhombische Kristalle, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Es schmilzt bei 68° und siedet bei 293°.

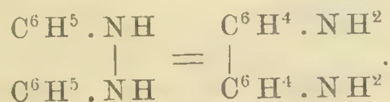


Azooxybenzol: $\begin{matrix} C^6H^5.N \\ | \\ C^6H^5.N \end{matrix}\!\!>\!O$, von *Zinin* 1845 entdeckt, wird neben Azobenzol, bei der Reduktion des Nitrobenzols in alkalischer Lösung, besonders durch Natriumamalgam, gebildet. Zur Darstellung desselben fügt man 30 Tle. Nitrobenzol zu einer Lösung von 10 Tln. Natrium in 250 Tln. Methylalkohol, kocht 5 bis 6 Stunden lang am Rückflußkühler, destilliert dann den Methylalkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und kristallisiert das allmählich erstarrende Azooxybenzol aus Ligroin um (*Klinger*). Es kristallisiert in gelben, rhombischen, bei 36° schmelzenden Nadeln. Reduzierende Agenzien führen es in Azo- bzw. Hydrazobenzol und schließlich in Benzidin (s. unten) über.



Hydrazobenzol: $\begin{matrix} C^6H^5.NH \\ | \\ C^6H^5.NH \end{matrix}$, *symmetrisches Diphenylhydrazin*, von *A. W. Hofmann* 1863 entdeckt, entsteht durch Reduktion von Azo-

und Azooxybenzol mittels Schwefelammonium. Es kristallisiert in farblosen, bei 131° schmelzenden Tafeln. Durch Säuren geht das Hydrazobenzol in das damit isomere, stark basische, in silberglänzenden, bei 122° schmelzenden Blättchen kristallisierende **Benzidin:** $NH^2 . C^6H^4—C^6H^4 . NH^2$, Diamidodiphenyl, über (Zinin):



$$\begin{matrix} C^6H^5 . NH \\ | \\ C^6H^5 . NH \end{matrix} = \begin{matrix} C^6H^4 . NH^2 \\ | \\ C^6H^4 . NH^2 \end{matrix}.$$

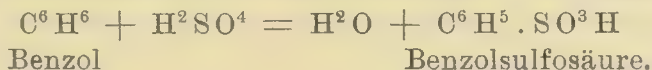
Benzidin wird auch erhalten, wenn man Azobenzol in Salzsäure oder Schwefelsäure suspendiert und das Gemisch, nach Zusatz von wenig Jod, mit schwefliger Säure behandelt (M. Bodenstein).

Das Benzidin ist wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich. Es ist eine zweisäurige Base, welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung substantiver Baumwollenfarbstoffe dient. Wird zu der wässerigen Lösung Kaliumdichromatlösung gesetzt, so scheiden sich tiefblaue Nadeln von Benzidinchromat: $C^{12}H^8(NH^2)^2, H^2CrO^4$, ab.

Bei obiger Umlagerung wird neben Benzidin (Di-Para-Diamidodiphenyl) noch eine geringe Menge von dem damit isomeren, bei 45° schmelzenden Diphenylin (Ortho-, Para-Diamidodiphenyl) gebildet. Die Trennung beider Basen erfolgt mit Hilfe der Sulfate, von denen das Benzidinsulfat fast unlöslich in Wasser ist: Anwendung zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure, s. I. anorg. Tl., S. 1183.

h) Sulfosäuren, Sulfonsäuren.

Wird das Benzol und seine Homologen mit konzentrierter oder mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt, so findet mit Leichtigkeit, unter Austritt von Wasser, der Ersatz eines oder mehrerer, am Benzolkern befindlicher Wasserstoffatome durch die einwertige Sulfogruppe: SO^3H, statt, z. B.:



$$C^6H^6 + H^2SO^4 = H^2O + C^6H^5 . SO^3H$$

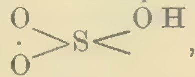
Benzol Benzolsulfosäure.

Auch Chlorsulfonsäure: $Cl . SO^3H$, wirkt häufig direkt sulfurierend:

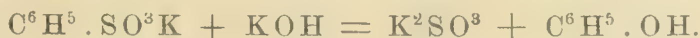


$$C^6H^6 + Cl . SO^3H = C^6H^5 . SO^3H + HCl.$$

Bisweilen entstehen jedoch hierbei Sulfochloride, z. B.: $C^6H^4(CH^3)SO^2Cl$, und Sulfone (s. unten).

In den auf diese Weise entstehenden aromatischen Sulfonsäuren oder Sulfosäuren ist, wie in den entsprechenden Verbindungen der Fettkörperklasse (s. S. 639), der Schwefel der einwertigen SO^3H-Gruppe:  $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!S\!<\!{}^{OH}$, direkt an Kohlenstoff gebunden.

Die Sulfosäuren der Benzolreihe sind ebenso wie die der Fettreihe sehr beständige Verbindungen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht löslich und infolgedessen häufig schwierig zu kristallisieren. Als Natriumsalze lassen sich die Sulfosäuren durch Chlornatrium aussalzen. Durch Kochen mit Ätzalkalien erleiden sie keine Veränderung; beim Schmelzen damit gehen sie in Phenole über, z. B.:



$$C^6H^5 . SO^3K + KOH = K^2SO^3 + C^6H^5 . OH.$$

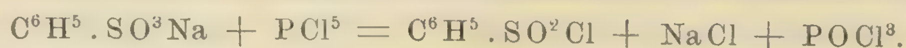
Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150 bis 180° werden die Sulfosäuren in die betreffenden Kohlenwasserstoffe zurückverwandelt.

Durch Destillation mit Cyankalium werden sie in aromatische Nitrile (s. S. 807) verwandelt, z. B.:



$$C^6H^5 . SO^3K + KCN = K^2SO^3 + C^6H^5 . CN.$$

PCl^5 führt die Natriumsalze der Sulfosäuren in Sulfochloride über:



$$C^6H^5 . SO^3Na + PCl^5 = C^6H^5 . SO^2Cl + NaCl + POCl^3.$$

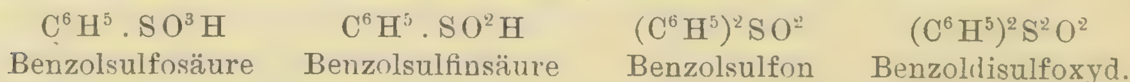
Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf substituierte Kohlenwasserstoffe oder auch durch direkte Substitution der Sulfosäuren selbst werden substituierte Sulfosäuren gebildet.

Benzolsulfosäure: $C^6H^5 . SO^3H + 1\frac{1}{2} H^2O$, entsteht beim Erwärmen gleicher Teile Benzol und konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser, Sättigen desselben mit Basisch-Bleicarbonat und Zerlegen des so gebildeten, in Wasser löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff. Sie kristallisiert in kleinen, zerfließlichen Tafeln. Sie ist eine starke einbasische Säure. Benzolsulfochlorid: $C^6H^5 . SO^2Cl$, ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die bei 0° erstarrt; Schmelzp. + 14,5°. Benzolsulfamid: $C^6H^5 . SO^2 . NH^2$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Benzolsulfochlorid gebildet, kristallisiert in farblosen, bei 150° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen.

Benzoldisulfosäuren: $C^6H^4(SO^3H)^2$, werden als Meta- und Paraverbindung gebildet beim Erhitzen von Benzol oder von Benzolmonosulfosäure mit rauchender Schwefelsäure auf 200°. Man trennt dieselben mit Hilfe ihrer Kaliumsalze. Durch längeres Erhitzen geht die Metasäure in die Parasäure über. Die Orthosäure wird erhalten durch Überführung der Metaamidobenzoldisulfosäure in die Diazoverbindung und Kochen der letzteren mit Alkohol.

Toluolsulfosäuren: $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ SO^3H \end{cases}$, entstehen durch Lösen von Toluol in Schwefelsäure. Es wird hierbei die Ortho-, Meta- und Paraverbindung gebildet.

In naher Beziehung zu den aromatischen Sulfosäuren stehen die Sulfinsäuren, die Sulfone (s. S. 332) und die Disulfoxyde:



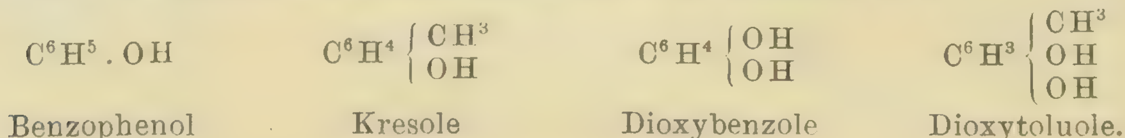
$C^6H^5 . SO^3H$	$C^6H^5 . SO^2H$	$(C^6H^5)^2SO^2$	$(C^6H^5)^2S^2O^2$
Benzolsulfosäure	Benzolsulfinsäure	Benzolsulfon	Benzoldisulfoxyd.

Die Sulfinsäuren entstehen bei der Einwirkung von Natriumamalgam oder von Zinkstaub auf die ätherische Lösung der Chloride der Sulfonsäuren, sowie bei der Einwirkung von SO^2 auf aromatische Kohlenwasserstoffe, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Beim Kochen mit Wasser gehen sie in Sulfonsäuren und Disulfoxyde über. Die Sulfone werden gebildet bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf aromatische Kohlenwasserstoffe, die Disulfoxyde durch Erhitzen der Sulfinsäuren mit Wasser.

Benzolsulfinsäure: $C^6H^5 . SO^2H$, bildet farblose, glänzende, bei 83° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Kristalle. Benzolsulfon: $(C^6H^5)^2SO^2$ (Sulfobenzid), bildet rhombische, schwer lösliche, bei 128° schmelzende Tafeln. Benzoldisulfoxyd: $(C^6H^5)^2S^2O^2$, kristallisiert in monoklinen, bei 45° schmelzenden Prismen, die in Wasser unlöslich sind.

i) Phenole.

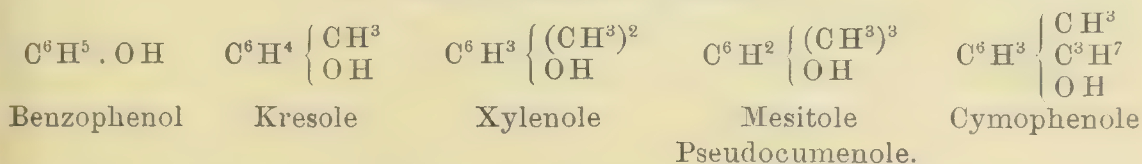
Als **Phenole** bezeichnet man solche aromatische Hydroxylderivate, welche sich vom Benzol und seinen Homologen durch Ersatz von Wasserstoff am **Benzolkern** durch Hydroxyl: OH, ableiten, z. B.:



$C^6H^5 . OH$	$C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ OH \end{cases}$	$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ OH \\ OH \end{cases}$
Benzophenol	Kresole	Dioxybenzole	Dioxytoluole.

Je nach der Anzahl der vorhandenen Hydroxylgruppen unterscheidet man, entsprechend den Alkoholen (s. S. 194), zwischen ein-, zwei- und mehratomigen Phenolen.

I. Einatomige Phenole.



$C^6H^5 . OH$ — Benzophenol; $C^6H^4 \begin{cases} CH^3 \\ OH \end{cases}$ — Kresole; $C^6H^3 \begin{cases} (CH^3)^2 \\ OH \end{cases}$ — Xylenole; $C^6H^2 \begin{cases} (CH^3)^3 \\ OH \end{cases}$ — Mesitole, Pseudocumenole; $C^6H^3 \begin{cases} CH^3 \\ C^3H^7 \\ OH \end{cases}$ — Cymophenole.

Die einatomigen Phenole unterscheiden sich sowohl von den einatomigen Alkoholen der Fettkörperklasse (s. S. 196 u. f.), als auch von den einatomigen aromatischen Alkoholen (s. dort) einesteils durch ihren schwach säureartigen Charakter, anderenteils dadurch, daß sie bei der Oxydation weder einen Aldehyd, noch eine einbasische Säure, noch ein Keton liefern.

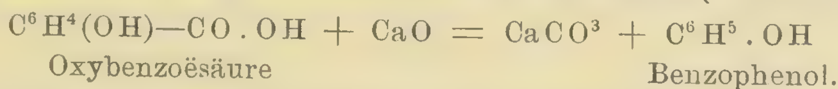
Die einatomigen Phenole kommen zum Teil fertig gebildet vor im schweren Steinkohlenteeröl, sowie in den Destillationsprodukten des Holzes und der Braunkohle. Einige Phenole finden sich auch in pflanzlichem Material, sowie im Harn. In geringer Menge werden dieselben auch bei der Fäulnis der Eiweißstoffe gebildet.

Künstlich können die einatomigen Phenole dargestellt werden:

1. Durch Kochen der schwefelsauren Salze der Diazoverbindungen mit Wasser (s. S. 1057) — Griess —.

2. Durch Schmelzen der entsprechenden Monosulfosäuren mit Kalihydrat (s. S. 1063) — Kekulé, Wurtz, Dusart —.

3. Durch Destillation der Phenolsäuren mit Ätzkalk (Gerhardt), z. B.:

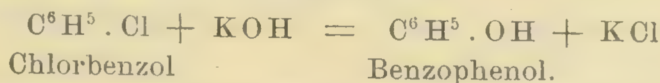


$$C^6H^4(OH){-}CO . OH + CaO = CaCO^3 + C^6H^5 . OH$$

Oxybenzoësäure — Benzophenol.

Die gleiche Zersetzung erfolgt auch beim Erhitzen der Phenolsäuren mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure (Gräbe).

4. Durch Schmelzen der Monohalogensubstitutionsprodukte des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat, z. B.:



$$C^6H^5 . Cl + KOH = C^6H^5 . OH + KCl$$

Chlorbenzol — Benzophenol.

Durch kochende wässerige oder alkoholische Kalilauge werden die am Benzolkern sitzenden Halogenatome nur dann gegen OH ausgetauscht, wenn gleichzeitig Nitrogruppen vorhanden sind, und zwar um so leichter, je mehr NO^2-Gruppen zugegen sind. Auch in Amidoverbindungen, welche gleichzeitig Nitrogruppen: NO^2, enthalten, läßt sich die NH^2-Gruppe gegen OH austauschen.

5. Kohlenstoffreichere Phenole entstehen durch Erhitzen von Benzophenol mit Chlorzink und einatomigen Alkoholen auf 200° (Liebmann), z. B.:



$$C^6H^5 . OH + C^4H^9 . OH = C^6H^4(C^4H^9) . OH + H^2O$$

Benzophenol — Isobutylalkohol — Isobutylphenol.

Glatter vollzieht sich diese Reaktion, wenn eine Lösung des Phenols in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Kohlenwasserstoff der Äthylenreihe bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht wird (Königs, Mai).

Die einatomigen Phenole sind feste oder flüssige Stoffe von eigenartigem Geruch, deren wässerige und alkoholische Lösung neutral reagiert. Dieselben besitzen den Charakter schwacher einbasischer Säuren; durch Einwirkung der Hydroxyde der Alkali- und der alkalischen Erdmetalle (nicht durch deren Carbonate) findet Ersatz des Hydroxylwasserstoffs durch Metall statt. Kohlensäure und andere Säuren scheiden aus diesen Salzen die Phenole wieder ab.

Der Hydroxylwasserstoff der einatomigen Phenole kann auch durch Alkoholradikale — durch Einwirkung von Jodalkyl auf obige Salze — und durch Säureradikale — durch Einwirkung der Säurechloride auf die Phenole selbst oder deren Salze — ersetzt werden.

Phosphorpentachlorid führt die einatomigen Phenole in die Monochlorsubstitutionsprodukte der entsprechenden Kohlenwasserstoffe über (s. S. 1037). Phosphorpentasulfid wandelt sie in Thiophenole um, z. B.:



$$5\,C^6H^5.OH + P^2S^5 = 5\,C^6H^5.SH + P^2O^5$$

Benzophenol Thiobenzophenol.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen die Phenole in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. Über das Verhalten der Alkalisalze der Phenole gegen CO^2 und gegen CCl^4 siehe Phenolcarbonsäuren.

Durch Chlor, Brom und Salpetersäure werden die Phenole sehr leicht in Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionsprodukte verwandelt.

Erkennung. Fügt man zu einer Lösung von Kaliumnitrit (5 Proz.) in konzentrierter Schwefelsäure etwas Phenol (ein- oder mehratomige) und erwärmt vorsichtig auf 40 bis 50°, so entstehen intensive Färbungen; mit Benzophenol zunächst eine braune, dann grüne und schließlich blaue Färbung (Liebermanns Reaktion). Diese Reaktion läßt sich auch zur Charakterisierung organischer Nitrosoverbindungen benutzen, indem man letztere mit einer Lösung von Benzophenol (0,5 g) in konzentrierter Schwefelsäure (2 bis 3 ccm) gelinde erwärmt.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung der meisten Phenole charakteristische Färbungen hervor. Millonsches Reagens (s. I. anorg. Teil, S. 1073) färbt wässerige Lösungen der Phenole beim Erwärmen rot (Plugge).

Benzophenol: $C^6H^5.OH$.

Molekulargewicht: 94 (*94,05 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 76,56; H: 6,43; O: 17,01.)

Syn.: *Phenolum*, *Acidum carbolicum*, *Acidum phenylicum*, Phenol, Phenylalkohol, Phenylsäure, Carbolsäure, Oxybenzol, Hydroxybenzol.

Geschichtliches. Das Phenol ist i. J. 1834 von Runge im Steinkohlenteer aufgefunden und daher als Carbolsäure bezeichnet worden. Im reinen Zustande stellte es Laurent i. J. 1840 dar, es als Phenylhydrat oder als Phenylsäure bezeichnend. Der Name Phenol wurde von Gerhardt eingeführt. Fabrikmäßig wird das Phenol seit 1859 — zuerst von Crace-Calvert — dargestellt. Die Anwendung als Antisepticum in der Chirurgie erfolgte 1867 durch Lister.

Vorkommen. Das Benzophenol, gewöhnlich schlechtweg Phenol genannt, findet sich in beträchtlicher Menge im Steinkohlenteer vor. In geringerer Menge kommt es vor im Holz- und Braunkohlenteer, in den Destillationsprodukten einiger Harze, im Castoreum (Wöhler), im Stamm und in den Nadeln von *Pinus silvestris* (Griffith), im Harn der Pflanzenfresser (Städeler), im menschlichen Harn (als Phenylschwefelsäure, normal etwa 0,0004 Proz., pathologisch bis 0,15 Proz. — Munck, Salkowski —), in den Faeces (Brieger) usw.

Bildung. Das Phenol entsteht in kleiner Menge bei der Fäulnis der Eiweißstoffe (Baumann), sowie beim Schmelzen derselben mit Kalihydrat. Es wird ferner gebildet beim Destillieren von Glycerin mit Chlorcalcium (Linnemann, Zotta), durch Oxydation des Benzols mit Wasserstoffsuperoxyd oder Ozon (Nencki, Giacosa, Leeds), beim Leiten von Luft in siedendes Benzol, welches mit etwas $AlCl^3$ versetzt ist (Friedel, Crafts), sowie nach den im vorstehenden angegebenen allgemeinen Bildungsweisen.

Darstellung. Zur fabrikmäßigen Darstellung des Phenols dienen die zwischen 170 und 200° überdestillierenden Anteile des schweren Steinkohlenteeröls: Carbolöl. Um aus diesem Öl das Phenol zu extrahieren, mischt man es, nachdem es durch ein- oder zweimalige Rektifikation noch möglichst daran angereichert ist, mit starker Natronlauge. In letzterer löst sich das Phenol als Natriumsalz auf, wogegen die beigemengten Kohlenwasserstoffe, Harze usw., besonders nach darauf folgender Verdünnung mit Wasser, größtenteils ungelöst bleiben und nach dem Absetzen als Ölschicht von der wässerigen Lösung leicht getrennt werden können. Zur weiteren Abscheidung harzartiger Stoffe läßt man alsdann die mit etwas Kalkmilch versetzte Phenollösung unter häufigem Umrühren einige Tage an der Luft stehen, trennt hierauf die abgeschiedenen Harze durch Kolieren und versetzt endlich die geklärte Flüssigkeit mit $^1/_8$ bis $^1/_6$ der zu ihrer Sättigung notwendigen, zuvor durch einen Vorversuch ermittelten Menge Salz- oder Schwefelsäure. Es scheiden sich hierdurch zunächst braune, harzartige Substanzen, sowie die Homologen des Phenols, das Kresol, Xylenol usw., ab, wogegen das Phenol als Natriumsalz noch in Lösung bleibt. Nach Entfernung dieser Beimengungen wird das Phenol durch eine eben hinreichende Säuremenge aus dem Natriumsalz abgeschieden, das hierbei resultierende Öl sodann mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen und hierauf rektifiziert. Die ersten wasserhaltigen Anteile des Destillates werden gesondert, um bei einer späteren Rektifikation wieder Verwendung zu finden, die später übergehenden Mengen werden dagegen in geeigneten Gefäßen an einem kühlen Ort der Kristallisation überlassen. Ist die Masse größtenteils erstarrt, so läßt man die flüssig gebliebenen Anteile abtropfen, preßt die Phenolkristalle, um sie hierauf, bisweilen nach vorhergegangener Behandlung mit wenig $K^2Cr^2O^7$ und H^2SO^4, durch nochmalige Rektifikation und Auffangen des bei 182 bis 183° Übergehenden noch weiter zu reinigen.

Auch durch fraktioniertes Ausschütteln des Carbolöls mit verdünnter Natronlauge, wobei zunächst das stärker elektronegative Phenol gelöst wird, läßt sich eine annähernde Trennung desselben von den weniger leicht löslichen Kresolen bewirken.

Das im Handel befindliche synthetische Phenol wird durch Schmelzen von Benzolsulfosäure mit Ätznatron dargestellt. Dasselbe bildet eine farb-

lose, strahlig-kristallinische, bei 41 bis 42° schmelzende Masse, welche sich von dem Steinkohlenteerphenol durch schwächeren Geruch und durch das Fehlen der Spuren von gewissen, dem Steinkohlenteer entstammenden Verunreinigungen vorteilhaft unterscheiden soll (?), im übrigen jedoch kaum Vorzüge vor den guten Marken des Steinkohlenteerphenols besitzt.

Durch Umkristallisieren aus siedendem Petroleumäther kann das Phenol auch in lockeren, farblosen Kristallen erhalten werden: *Phenolum absolutum.*

Eigenschaften. Das Phenol bildet im reinen Zustande lange, farblose Nadeln vom spez. Gew. 1,066 bei 15°. Es schmilzt im vollständig wasserfreien Zustande bei 42 bis 43°, im wasserhaltigen wesentlich niedriger. Es siedet bei 182 bis 183°. Im völlig reinen Zustande ist das Phenol unveränderlich an der Luft, das im Handel vorkommende zieht jedoch allmählich Feuchtigkeit an und nimmt gleichzeitig, vielleicht infolge einer Aufnahme von Sauerstoff und einer hierdurch bedingten Oxydation geringer Verunreinigungen (Pyridin-, Chinolinbasen?), eine rötliche Farbe an [1]). Das reine Phenol besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch und in verdünnter Lösung (1 : 100) einen süßlichen, nur wenig brennenden und kratzenden Geschmack. Im reinen Zustande oder in konzentrierter Lösung wirkt es ätzend und ruft auf der Haut weiße, allmählich rotbraun werdende Flecke hervor. Innerlich angewendet, wirkt es als Gift. In offener Schale verdampft es langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100°. Sein Dampf brennt mit leuchtender, rußender Flamme.

Mit wenig Wasser verbindet sich das Phenol zu einem bei + 16° schmelzenden Hydrat: $C^6H^5.OH + \frac{1}{2}H^2O$. Mit 13 bis 14 Tln. Wasser von 15° liefert es eine klare, Lackmus nicht verändernde Lösung. In Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff (1:4), Glycerin, Ammoniakflüssigkeit und ätzenden Alkalien ist es leicht löslich. Petroleumäther nimmt in der Kälte nur wenig davon auf, reichliche Mengen aber beim Erwärmen. Es eignet sich daher dieses Lösungsmittel zur Erzielung lockerer Phenolkristalle.

Wird Phenol mit äquivalenten Mengen von Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Butylchloralhydrat, Thymol, Campher, Borneol oder Menthol zusammengebracht, so tritt Verflüssigung des Gemisches ein.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Phenol ohne Erwärmung auf und führt es allmählich in Phenolsulfosäuren (s. unten) über. Salpetersäure verwandelt es je nach der Konzentration und der Dauer der Einwirkung in Mono-, Di- bzw. Trinitrophenol (s. dort). Chlor führt das Phenol in Mono-, Di- und Trichlorphenole über. Brom ruft selbst in den verdünntesten, wässerigen Phenollösungen noch einen weißen, flockigen Niederschlag von Tribromphenol: $C^6H^2Br^3.OH$ (OH : Br : Br : Br = 1 : 2 : 4 : 6), hervor. Durch Umkristallisieren aus Alkohol

[1]) Nach Fabini rührt die Rotfärbung des Phenols von Phenerythen: $C^{30}H^{30}NO^4$ (?), einem amorphen, geruch- und geschmacklosen, schwarzen Stoffe, her, der sich in Phenol mit roter Farbe löst. Das Phenerythen soll bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf ammoniak- und metallhaltiges Phenol, unter Wasserabspaltung, entstehen.

resultiert letztere Verbindung in seideglänzenden, bei 94° schmelzenden, sublimierbaren Nadeln, welche sich kaum in Wasser lösen: als **„Bromol“** arzneilich empfohlen —. Das entsprechende Trichlorphenol: $C^6H^2Cl^3.OH$, — **Omal** — schmilzt bei 68°. Bei Anwendung von überschüssigem Brom wird neben Tribromphenol auch Tribromphenolbrom: $C^6H^2Br^3.OBr$ (?), gebildet. Letzteres kristallisiert aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in gelben, bei 118° schmelzenden Nadeln. Durch Kochen mit wässeriger Silbernitrat- oder Bleiacetatlösung geht das Tribromphenolbrom in Dibromchinon: $C^6H^2Br^2O^2$, über; gelbe, bei 137° schmelzende Kristalle. Hiernach dürfte dem Tribromphenolbrom die Formel $CO\lt^{CBr=CH}_{CBr=CH}\gt CBr^2$ zukommen.

Beim Leiten von Chlor in geschmolzenes Phenol wird Ortho- und Para-Chlorphenol: $C^6H^4Cl.OH$, gebildet, die durch fraktionierte Destillation getrennt werden können (Siedep. 176° und 217°). Das flüssige, bei 7° schmelzende Ortho-Chlorphenol ist arzneilich empfohlen. Das Para-Chlorphenol schmilzt bei 41°, das Meta-Chlorphenol, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Meta-Chloranilin darstellbar, schmilzt bei 28,5° und siedet bei 212°. Beim Leiten von Bromdampf in Phenol oder dessen Lösung in Eisessig werden die entsprechenden Bromphenole: $C^6H^4Br.OH$, gebildet. (1,2: Siedep. 195°; 1,3: Schmelzp. 32°, Siedep. 236°; 1, 4: Schmelzp. 66° Siedep. 238°.) Jod wirkt nicht direkt auf Phenol ein; unter Mitwirkung von Jodsäure werden die drei isomeren Jodphenole: $C^6H^4J.OH$, gebildet. Ortho-Jodphenol schmilzt bei 43°; Meta-Jodphenol bei 40°; Para-Jodphenol bei 93°.

Dijodphenoljod: $C^6H^3J^2.OJ$, wird unter der Bezeichnung **„Annidalin“** als Ersatz für Jodoform empfohlen. Dasselbe wird durch Eintragen einer Lösung von Jod-Jodkalium in eine auf 50 bis 60° erwärmte alkalische Phenollösung (8 Atome Jod auf 1 Mol. Phenol und 4 Mol. KOH) erhalten. Der gebildete Niederschlag ist mit Wasser auszuwaschen und auf Tonplatten zu trocknen. Violettrote, amorphe, geruchlose Masse, welche in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Auch andere Phenole liefern unter obigen Bedingungen ähnliche Verbindungen. Wird das Dijodphenoljodid mit Kalilauge erhitzt und die Lösung alsdann angesäuert, so scheidet sich Trijodphenol: $C^6H^2J^3.OH$ (OH : J : J : J = 1, 2, 4, 6), aus. Kristallisiert aus verdünntem Alkohol in unangenehm riechenden, bei 156° schmelzenden Nadeln.

Durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung werden unter Aufspaltung des Benzolkerns chlorhaltige Produkte der Fettkörperklasse, die Säuren $C^6H^5ClO^4$ und $C^6H^5Cl^3O^4$ gebildet. Wird das Phenol der Einwirkung von Salzsäure und Kaliumchlorat ausgesetzt, so wird ein Gemenge von Trichlorchinon: $C^6HCl^3O^2$, und Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$, welche beide in gelben, glänzenden Blättern kristallisieren, gebildet.

Durch Oxydation des Phenols mit Kaliumpermanganat entstehen Para-Diphenol: $C^{12}H^8(OH)^2$ (Schmelzp. 272°), Oxalsäure, Kohlensäure und Ameisensäure, in alkalischer Lösung (bei 0°) wird dagegen CO^2 und inaktive Weinsäure gebildet; mit Chromsäure entsteht rotes, bei 71° schmelzendes Phenochinon: $C^6H^4O^2 + 2C^6H^5.OH$; mit Wasserstoffsuperoxyd Chinon, Hydrochinon und Brenzcatechin. Mit Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd nimmt das Phenol allmählich eine blaue Färbung an.

Erhitzt man in einem Reagenzglase zwei Tropfen Phenol mit zwei Tropfen Glycerin und zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig, bis die Bildung einer festen Masse in der Schmelze auftritt (etwa 120°), fügt dann nach dem Erkalten etwas Wasser und einige Tropfen Ammoniak zu, so löst sich die gebildete braungelbe Masse mit schön karminroter Farbe, infolge der Bildung von Glycereïn: $C^9H^{10}O^2$ — Reaktion auf Glycerin — (Reichl). Zucker und ähnliche Substanzen verhindern durch Braunfärbung diese Reaktion. Nötigenfalls kann jedoch der Zucker durch Eindampfen mit etwas $Ca(OH)^2$ und Seesand und Extrahieren des Rückstandes mit Alkoholäther entfernt werden. Der nach dem Verdunsten des Alkoholätherauszuges verbleibende Rückstand ist dann, wie oben angegeben, zu prüfen.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht das Phenol in Salicylsäure, Meta-Oxybenzoësäure und Diphenole: $C^{12}H^8(OH)^2$, vom Schmelzp. 123 bzw. 190° über. Beim Schmelzen mit Natronhydrat werden Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin gebildet.

Phosphorpentasulfid führt das Phenol in ein Gemisch von Thiophenol: $C^6H^5.SH$ (Phenylmercaptan), und Phenylsulfid: $C^6H^5.S.C^6H^5$, über, Verbindungen, welche farblose, unangenehm riechende, bei 168° bzw. bei 292° siedende Flüssigkeiten bilden.

Durch Erhitzen von Phenol mit der gleichen Menge Formaldehyd entstehen harzähnliche Produkte, welche als synthetisches Harz, Resinit, Bakelit, Novolak bezeichnet werden. Bei Gegenwart von sauren Kondensationsmitteln und Anwendung von Phenolüberschuß entstehen schmelzbare, lösliche Harze: Novolak. Bei Anwendung von alkalischen Kondensationsmitteln werden dagegen unschmelzbare, unlösliche Harze: Bakelit, gebildet (Baekeland).

Da organisierte Fermente, Mikroorganismen, schon durch kleine Phenolmengen getötet werden, so wirkt das Phenol antiseptisch und hindert infolgedessen die Fäulnis und Verwesung organischer Stoffe. Das Konservieren der Fleischwaren durch Räuchern oder Bestreichen mit rohem Holzessig beruht im wesentlichen nur auf einer Aufnahme von Phenol bzw. phenolartigen Verbindungen.

Erkennung. Ist die Menge des Phenols keine allzu geringe, so wird sich die Anwesenheit desselben schon durch den eigenartigen Geruch kennzeichnen. Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung eine geringe Menge verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt, unter Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür, wenn die Verdünnung 1 : 1000 nicht wesentlich überschreitet, eine blauviolette Färbung ein (Runge). Durch Salzsäure-, Alkohol- oder Glycerinzusatz verschwindet die Färbung wieder. Die Lösung von 2 Tln. Phenol in 1 Tl. Alkohol wird durch Eisenchloridlösung grün, beim Verdünnen mit Wasser jedoch violett gefärbt.

Setzt man zu neutraler oder doch nur schwach saurer wässeriger Phenollösung gesättigtes Bromwasser, so findet selbst noch bei einer über 1 : 50 000 hinaus liegenden Verdünnung eine Abscheidung von weißem Tribromphenol (s. oben) statt (Landolt). Der Tribromphenolniederschlag tritt bei größerer Konzentration zunächst in käsigen Flocken, bei stärkerer Verdünnung als milchige Trübung, die bei den stärksten

Verdünnungen (1 : 100 000) erst allmählich eintritt, auf. Nach kürzerer oder längerer Zeit nimmt das abgeschiedene Tribromphenol körnige, mikrokristallinische Form an. In verdünnter Kalilauge löst es sich auf; ein Zusatz von Säure in geringem Überschuß scheidet es wieder ab. Unter dem Mikroskop erscheint das Tribromphenol, namentlich nach dem freiwilligen Verdunsten aus Alkohol, in feinen, zuweilen federartig vereinigten Nadelbüscheln.

Fügt man zu einer wässerigen Phenollösung etwa $^1/_3$ Volum 10 bis 15 proz., oxydsalzfreier Quecksilberoxydulnitratlösung (*Liqu. hydrarg. nitr. oxydul.*, s. I. anorg. Tl., S. 1073) und erhitzt ein bis zwei Minuten zum Kochen, so tritt nach dem Zusatz einer Spur Kaliumnitritlösung eine mehr oder minder intensive Rotfärbung ein. Kocht man ferner wässerige Phenollösung mit möglichst neutraler Quecksilberoxydnitratlösung und fügt alsdann eine Spur Kaliumnitritlösung zu, so macht sich noch bei einer Verdünnung von 1 : 100 000 eine Rotfärbung der Mischung bemerkbar (Plugge).

Mischt man 1 bis 1,5 ccm verdünnter Phenollösung (bis 1 : 100 000) mit ein bis drei Tropfen Äthylnitrit enthaltendem, neutralem *Spiritus aetheris nitrosi* und unterschichtet dann die Mischung mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich eine rosenrote Zone (Eykman). Eine ähnliche Färbung tritt auch ein, wenn verdünnte Phenollösung über konzentrierter Schwefelsäure, der eine geringe Menge roter rauchender Salpetersäure zugesetzt ist, geschichtet wird. Beim Umschwenken färbt sich gewöhnlich die ganze Mischung intensiv rot. Auch beim Erwärmen mit etwas Millonschem Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 1073) färbt sich sehr verdünnte Phenollösung (noch 1 : 100 000 und mehr) schön rot (Almèn).

Versetzt man ferner eine wässerige Phenollösung mit einer kleinen Menge wässerigen Ammoniaks (ein bis drei Tropfen Salmiakgeist auf 5 bis 10 g verdünnter Phenollösung) und hierauf mit etwas frischem Bromwasser, so tritt bis zu einer Verdünnung von 1 : 10 000 eine mehr oder minder intensive, sehr stabile Blaufärbung ein. Auf Zusatz von Säuren geht der blaue Farbstoff in einen roten über. An Stelle von Bromwasser kann auch Bromdampf, den man zur ammoniakalischen Phenollösung zutreten läßt, Verwendung finden (Flückiger). Auch beim Erwärmen von ammoniakalischer Phenollösung mit wenig Natriumhypochloritlösung tritt eine ähnliche Blaufärbung ein (Lex).

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure kann auch das Phenol in Pikrinsäure übergeführt und letztere alsdann nach dem Ausschütteln mit Äther und Verdunsten der ätherischen Lösung weiter charakterisiert werden (s. dort).

Taucht man einen mit verdünnter Phenollösung getränkten Fichtenspan längere Zeit in Salzsäure von 12,5 Proz. und setzt ihn dann dem Sonnenlicht aus, so färbt er sich (infolge seines Gehaltes an Coniferin) blau.

Anwendung. Das Phenol findet wegen seiner antiseptischen und desinfizierenden Eigenschaften eine ausgedehnte Anwendung zu medi-

zinischen Zwecken (Lister, 1867) und zur Desinfektion. Es dient ferner zur Darstellung von Pikrinsäure, Salicylsäure, Phenacetin, Rosolsäure, Fluorescein und von anderen Teerfarbstoffen, sowie im rohen Zustande zum Imprägnieren von Holz usw.

Prüfung. Das zum arzneilichen Gebrauch bestimmte Phenol, *Acidum carbolicum crystallisatum purissimum, Phenolum purissimum s. absolutum*, bilde eine weiße oder doch nur blaßrötliche, feste, kristallinische Masse oder lose Kristalle von gleicher Eigenschaft, welche nach 24stündigem Trocknen im Exsikkator bei 40 bis 43° schmelzen und sich bei 15° in der 14fachen Menge Wasser zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit lösen. Ein Gehalt an Kresol oder anderen Homologen des Phenols würde einesteils den Schmelzpunkt herabdrücken, anderenteils die Löslichkeit in Wasser vermindern.

Auf einem Uhrglase im Wasserbade erhitzt, verflüchtige sich das Phenol (0,5 g) vollständig.

Rohe Carbolsäure. Unter dem Namen rohe Carbolsäure (siehe auch rohes Kresol) kommen im Handel speziell zu Desinfektionszwecken gelb- bis schwarzbraune, nicht selten sehr unangenehm riechende Flüssigkeiten verschiedenen Ursprunges und verschiedenen Wertes vor. Phenol ist gewöhnlich in der rohen Carbolsäure kaum enthalten; den wirksamen Bestandteil bilden meist nur die Kresole und deren Homologe. Geringwertige Sorten enthalten häufig auch Kohlenwasserstoffe, Harze usw. Der Wert der rohen Carbolsäure bemißt sich nach dem Gehalt an Phenolen und nach dem Geruch. Um den Phenolgehalt annähernd zu bestimmen, bringe man 10 ccm einer gut durchgeschüttelten Durchschnittsprobe in einen graduierten, 100 ccm fassenden Zylinder, füge 10 ccm Petroleumäther und 80 ccm einer Mischung aus gleichen Teilen Natronlauge von 15 Proz. und Wasser zu und schüttele die Mischung tüchtig durch. Aus dem in der Natronlauge unlöslichen Anteil ergibt sich nach Abzug der 10 ccm Petroleumäther der Gehalt an Kohlenwasserstoffen, Harzen usw. Letzterer betrage für die angewendeten 10 ccm roher Carbolsäure nicht mehr als 1 ccm. Der Zusatz des Petroleumäthers, welcher eine raschere und schärfere Trennung der beiden Schichten bewirken soll, kann eventuell auch unterbleiben.

Die von den Kohlenwasserstoffen usw. in geeigneter Weise (Scheidetrichter) getrennte alkalische Phenollösung werde hierauf in einem graduierten, 200 ccm fassenden Zylinder mit roher Salzsäure übersättigt, der Mischung 40 g Kochsalz zugesetzt und dieselbe einige Zeit geschüttelt. Nach vollständiger Klärung betrage die Menge der als gelbbraunes Öl ausgeschiedenen Phenole annähernd 9 ccm. Der Kochsalzzusatz ermöglicht eine nahezu vollständige Ausscheidung der Phenole; das Fehlende wird dadurch ausgeglichen, daß die abgeschiedenen Phenole stets noch etwas Wasser enthalten.

Die abgeschiedenen Phenole müssen sich mit der 200fachen Menge Wasser zu einer Flüssigkeit lösen, die durch Eisenchloridlösung violett gefärbt wird.

Die rohen Carbolsäuren aus Steinkohlen- und Holzteer sind denen aus Braunkohlenteer, welche sich durch einen penetranten, unangenehmen Geruch kennzeichnen, vorzuziehen.

Als **verflüssigtes Phenol,** *Acidum carbolicum liquefactum*, bezeichnet die *Pharm. germ. Ed. IV.* ein Gemisch von 10 Tln. reinen, kristallisierten Phenols und 1 Tl. Wasser. Klare, farblose Flüssigkeit von 1,068 bis 1,070 spez. Gew. bei 15°. 10 ccm dieses verflüssigten, 90,9 Tle. $C^6H^5.OH$ enthaltenden Phenols sollen bei 15° durch Zusatz von 2,3 ccm Wasser nicht

bleibend getrübt werden, wohl aber durch weiteren Zusatz von acht bis zehn Tropfen Wasser. Letztere Mischung kläre sich auf weiteren Wasserzusatz zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit; hierzu sei nicht weniger als 115 ccm und nicht mehr als 125 ccm Wasser (Nachweis von Kresolen, s. S. 1072) erforderlich. Über die maßanalytische Bestimmung des Phenolgehaltes s. unten.

Nach Th. Salzer vermögen sich (bei 20°) 10 g verflüssigter Carbolsäure von:

Proz. $C^6H^5 . OH$:	91	90	89	88	87	86	85	84	83	82	81	80
mit Grammen H^2O:	2,3	2,2	2,0	1,9	1,8	1,6	1,5	1,35	1,2	1,1	0,9	0,8

klar zu mischen.

Spezifisches Gewicht wasserhaltigen Phenols bei 15° nach Schlickum:

Proz. $C^6H^5 . OH$ . .	92	91	90	89	88	87	86
Spez. Gew.	1,069	1,068	1,067	1,066	1,065	1,064	1,063

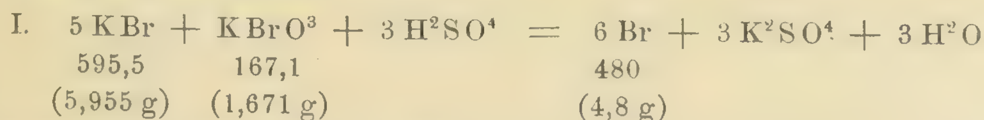
Proz. $C^6H^5 . OH$ . .	85	84	83	82	81	80
Spez. Gew.	1,062	1,061	1,060	1,059	1,058	1,057.

Quantitative Bestimmung des reinen Phenols. Die quantitative Bestimmung des Phenols beruht auf der Überführung desselben in Tribromphenol und Wägung letzterer Verbindung. Zu diesem Zwecke versetze man die zu bestimmende wässerige Phenollösung (0,3 bis 0,5 g Phenol : 50 ccm) unter Umrühren mit frischem Bromwasser im geringen Überschuß, lasse einige Zeit absetzen, sammele das ausgeschiedene Tribromphenol auf einem gewogenen Filter (s. I. anorg. Tl, S. 269), wasche es mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus und wäge es nach dem Trocknen bei 80°. 331 Gewtle. Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 . OH$, entsprechen alsdann 94 Gewtln. Phenol: $C^6H^5 . OH$.

Um das Phenol maßanalytisch zu bestimmen, bedient man sich einer wässerigen Lösung von 6 g[1]) getrockneten Bromkaliums zu 1000 ccm, sowie einer wässerigen Lösung von 1,671 g reinen, zuvor getrockneten Kaliumbromats zu 1000 ccm. Von dem zu prüfenden Phenol bzw. verflüssigten Phenol wäge man genau 10 g ab, löse diese Menge in Wasser zu 500 ccm und verdünne 50 ccm dieser Lösung (= 1 g Phenol) mit Wasser zu 1000 ccm.

Von letzterer Phenollösung (1 : 1000) bringe man 40 ccm in ein mit Glasstopfen verschließbares Gefäß, füge je 50 ccm obiger Bromkalium- und Kaliumbromatlösung, sowie 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu und lasse die Mischung nach dem Umschwenken 10 bis 15 Minuten lang verschlossen stehen. Hierauf setze man 10 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) zu und titriere das ausgeschiedene Jod nach einigen Minuten mittels $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (s. I. anorg. Tl., S. 244).

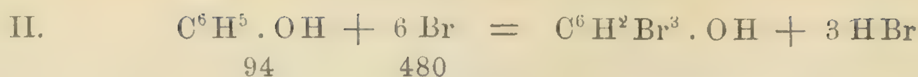
Nach der Gleichung:



$$\text{I.}\quad \underset{\substack{595{,}5\\(5{,}955\text{ g})}}{5\,KBr} + \underset{\substack{167{,}1\\(1{,}671\text{ g})}}{KBrO^3} + 3\,H^2SO^4 = \underset{\substack{480\\(4{,}8\text{ g})}}{6\,Br} + 3\,K^2SO^4 + 3\,H^2O$$

werden aus einem Gemisch von 50 ccm obiger Bromkaliumlösung (= 0,2977 g KBr) und 50 ccm obiger Kaliumbromatlösung (= 0,08355 g $KBrO^3$) durch Schwefelsäure 0,24 g Brom frei gemacht. Diese 0,24 g Brom vermögen jedoch 0,047 g Phenol: $C^6H^5 . OH$, in Tribromphenol: $C^6H^2Br^3 . OH$, überzuführen:

[1]) In Rücksicht auf den kleinen Gehalt an KCl von 5,955 g auf 6 g abgerundet.



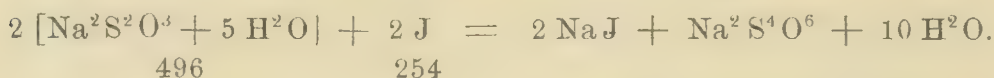
II. $C^6H^5.OH + 6\,Br = C^6H^2Br^3.OH + 3\,HBr$
94 480

$480 : 94 = 0{,}24 : x; \quad x = 0{,}047.$

Unter obigen Bedingungen wird die Mischung jedoch noch einen Überschuß an Brom enthalten, welcher eine äquivalente Menge Jod abscheidet, die dann durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat ermittelt wird:



$2\,Br + 2\,KJ = 2\,KBr + 2\,J$
160 254



$2\,[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O] + 2\,J = 2\,NaJ + Na^2S^4O^6 + 10\,H^2O.$
496 254

Nach letzteren Gleichungen entsprechen 496 Tle. $[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]$: 254 Tln. J und 160 Tln. Br, oder 24,8 g $[Na^2S^2O^3 + 5\,H^2O]$ = 1000 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 12,7 g J oder 8 g Br. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung, welches zu obiger Titration verbraucht wird, entspricht somit 0,008 g Brom.

Hat man auf diese Weise den Überschuß an Brom, d. h. die Menge Brom, welche durch das in 40 ccm Phenollösung vorhandene Phenol nicht gebunden war, ermittelt, so ist letztere Menge nur von 0,24 g abzuziehen und aus der Differenz, unter Berücksichtigung der Gleichung II., dann die entsprechende Phenolmenge zu berechnen (Koppeschaar, Beckurts).

Beispiel. Angenommen, es seien unter obigen Bedingungen 7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zur Titration des ausgeschiedenen Jods verbraucht worden, so hätte das in 40 ccm Phenollösung (1 : 1000) enthaltene Phenol 0,24 — (7 × 0,008) = 0,184 g Brom gebunden. Jene 40 ccm Phenollösung würden somit nach Gleichung II 0,03603 g $C^6H^5.OH$ oder 1000 ccm Phenollösung (= 1 g des zu prüfenden Phenols) 0,9008 g $C^6H^5.OH$ enthalten, entsprechend 90,08 Proz.:

$480 : 94 = 0{,}184 : x; \quad x = 0{,}03603$
$(6\,Br)\,(C^6H^5.OH)$

$40 : 0{,}03603 = 1000 : x; \quad x = 0{,}9008.$

Das durch den Bromüberschuß gebildete Tribromphenolbrom: $C^6H^2Br^3.OBr$, ist unter obigen Bedingungen ohne Einfluß, da es durch das Jodkalium, unter Abscheidung von Jod, zersetzt wird.

Um den Phenolgehalt in Verbandstoffen zu bestimmen, extrahiere man 10 g einer Durchschnittsprobe in einem $^1/_2$-Literkolben durch häufiges Umschütteln mit etwa 400 g Wasser, fülle die Lösung auf 500 ccm oder so weit auf, daß etwa eine Phenollösung 1 : 1000 resultiert, messe dann von letzterer 40 ccm ab und titriere, wie oben erörtert ist.

Die maßanalytische Bestimmung des Phenols kann nach Messinger und Vortmann auch in folgender Weise zur Ausführung gelangen: 2 bis 3 g des zu untersuchenden Phenols werden in einem 250 ccm-Kolben in 20 bis 30 g Natronlauge von 15 Proz. gelöst und diese Lösung mit Wasser zu 250 ccm verdünnt. 10 ccm dieser Lösung werden hierauf in einem Kölbchen auf etwa 60° erwärmt und dann mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung versetzt, bis die Flüssigkeit durch überschüssiges Jod stark gelb gefärbt ist. Hierdurch scheidet sich rot gefärbtes Dijodphenoljod: $C^6H^3J^2.OJ$, ab. Nach dem Erkalten säuert man die Mischung mit verdünnter Schwefelsäure an, verdünnt auf 250 ccm, filtriert und titriert in 100 ccm des Filtrats das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Nach der Gleichung:

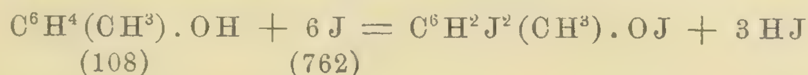


$C^6H^5.OH + 6\,J = C^6H^3J^2.OJ + 3\,HJ$
(94) (762)

entsprechen 762 g des zur Bildung von Dijodphenoljod verbrauchten Jods: 94 g Phenol oder 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung: 0,0015666 g Phenol.

Nachweis des Phenols im Harn usw. Um das Phenol (Benzophenol und Para-Kresol) im Harn nachzuweisen, säuere man 100 ccm davon mit Schwefelsäure stark an und destilliere davon unter sorgfältiger Abkühlung etwa die Hälfte ab. Das vorhandene Phenol befindet sich alsdann im Destillat und kann hierin, wie oben erörtert, durch das Verhalten gegen Bromwasser, Quecksilberoxydulnitratlösung und Kaliumnitrit, sowie Schwefelsäure und rauchende Salpetersäure erkannt werden. Es ist hierbei nicht außer acht zu lassen, daß auch der normale Harn eine Verbindung enthält, die unter diesen Bedingungen Spuren von Phenol liefert — Phenylschwefelsäure —; man führe daher zum Vergleich die nämliche Reaktion unter analogen Bedingungen mit normalem Harn aus (vgl. auch S. 881).

Die quantitative Bestimmung der Harnphenole kann nur eine annähernde sein, da sich dieselben aus einem wechselnden Gemisch von Phenol mit Kresolen zusammensetzen. Zur Bestimmung derselben macht man 500 ccm Harn mit Natronlauge schwach alkalisch, dampft zur Verjagung von Aceton usw. auf die Hälfte ein, verdünnt den Rückstand mit Wasser wieder auf 500 ccm, fügt 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure zu und destilliert etwa die Hälfte ab. Der Destillationsrückstand ist mit Wasser bis zu 500 ccm wieder zu verdünnen und dann abermals zu destillieren. Letztere Operation ist mehrere Male zu wiederholen. Die vereinigten Destillate sind schließlich noch über Calciumcarbonat, zur Entfernung flüchtiger Säuren, zu rektifizieren. Die so gereinigten Destillate versetzt man in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit 20 ccm Normal-Kalilauge und führt alsdann die Phenolbestimmung nach Messinger und Vortmann (s. oben) aus. Da die Hauptmenge der im menschlichen Harn enthaltenen Phenole aus Para-Kresol besteht, so dürfte der Berechnung die Gleichung:



$$\underset{(108)}{C^6H^4(CH^3).OH} + \underset{(762)}{6\,J} = C^6H^2J^2(CH^3).OJ + 3\,HJ$$

zugrunde zu legen sein.

Die Abscheidung des Phenols aus anderen Untersuchungsobjekten ist in einer ähnlichen Weise, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, durch Destillation — eventuell nach sorgfältiger Zerkleinerung und entsprechender Verdünnung — zu bewirken, wie die aus dem Harn.

Soll Fluß- oder Trinkwasser auf Verunreinigungen mit phenolhaltigen Abfällen der Leuchtgasfabrikation, Teerdestillation usw. geprüft werden, so unterwerfe man ein größeres Quantum davon, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, der Destillation und prüfe die ersten Anteile des Destillates, wie oben erörtert.

Abkömmlinge des Benzophenols.

α) **Phenylate.** Wie bereits S. 1066 erwähnt, kann das Hydroxylwasserstoffatom des Phenols durch Alkali- und alkalische Erdmetalle ersetzt werden. Die hierdurch entstehenden salzartigen Verbindungen werden als Phenylate bezeichnet. Sie werden gebildet durch Lösen der betreffenden Metalle in reinem, geschmolzenem Phenol (in einer Wasserstoffatmosphäre) oder durch Eintragen von Phenol in die Lösungen der betreffenden, in äquivalenter Menge angewendeten Hydroxyde. In letzterem Falle sind die erzielten Lösungen unter fortwährendem Umrühren und Zerreiben der Masse mit einem Pistill bei mäßigem Feuer zur Trockne zu verdampfen. Kohlensäure

scheidet aus den Phenylaten das Phenol wieder ab. Unter dem Einfluß von Luft und Licht erleiden die Phenylate leicht eine Oxydation, die sich äußerlich durch eine Rotfärbung bemerkbar macht.

Kaliumphenylat: $C^6H^5.OK$, Phenolkalium, bildet weiße, leicht lösliche Nadeln. Eine Lösung von 100 Tln. Phenol in 175 Tln. Kalilauge von 1,332 bis 1,334 spez. Gew. enthält etwa 50 Proz. $C^6H^5.OK$ oder 36,3 Proz. $C^6H^5.OH$.

Natriumphenylat: $C^6H^5.ONa$, Phenolnatrium, gleicht der Kaliumverbindung. Eine Lösung von 100 Tln. Phenol in 130 Tln. Natronlauge von 1,362 bis 1,364 spez. Gew. enthält etwa 50 Proz. $C^6H^5.ONa$ oder 43,5 Proz. $C^6H^5.OH$. Der *Liquor Natrii carbolici Pharm. germ. Ed. I*, bereitet durch Lösen von 5 Tln. Phenol in einem Gemisch von 1 Tl. Natronlauge von 1,330 bis 1,334 spez. Gew. und 4 Tln. Wasser, ist als eine wässerige Lösung von Phenolnatrium und Phenol zu betrachten.

Ammoniumphenylat: $C^6H^5.ONH^4$, bildet sich als ein weißes, sublimierbares Salz beim Einleiten von Ammoniakgas in Phenol. Eine wässerige Lösung desselben von etwa 42 Proz. $C^6H^5.ONH^4$ oder 35,7 Proz. $C^6H^5.OH$ wird erhalten beim Lösen von Phenol (10 Tle.) in 10proz. Ammoniakflüssigkeit (18 Tle.).

Calciumphenylat. Das Phenol scheint mit Calcium verschiedene, sehr leicht zersetzbare Verbindungen einzugehen. Der bisweilen zu Desinfektionszwecken benutzte Carbolkalk wird durch Eintragen von roher Carbolsäure in Kalkbrei oder in Kalkmilch bereitet.

Wismutphenylat: $(C^6H^5.O)^2{=}Bi.OH + Bi^2O^3$ (?), soll ein violett gefärbtes, staubtrockenes, in Wasser nahezu unlösliches Pulver darstellen von nahezu 80 Proz. Bi^2O^3-Gehalt (E. Merck). Bereitung unbekannt, vermutlich ähnlich der des Xeroforms.

Wismuttribromphenylat: $(C^6H^2Br^3.O)^2{=}Bi.OH + Bi^2O^3$ (?), bildet ein gelbes, neutral reagierendes, geruch- und geschmackloses Pulver von etwa 50 Proz. Bi^2O^3-Gehalt. Als **„Xeroform“** gegen Cholera empfohlen (Hüppe, v. Heyden). Zu dessen Darstellung sollen 30 Tle. Tribromphenol und 4 Tle. Ätznatron in 150 Tln. Wasser gelöst und diese Lösung mit 12 Tln. Wismutnitrat vermischt werden. Das Reaktionsprodukt soll alsdann gesammelt, zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol, welcher unverändertes Tribromphenol aufnimmt, gewaschen werden (Patentvorschrift).

Aluminiumphenylat. Aluminiumdrehspäne lösen sich in siedendem Phenol unter Wasserstoffentwickelung auf. Bei Anwendung von Aluminium im Überschuß erstarrt das Reaktionsprodukt beim Erkalten zu einer grauschwarzen, glasartigen Masse (Cook).

Basisch-Quecksilberphenylat: $C^6H^4(OH)Hg.OH$, bildet ein rotes, in Wasser unlösliches Pulver. Zur Darstellung desselben löst man 94 Tle. reinen Phenols in 373 Tln. Kalilauge von 15 Proz., verdünnt diese Lösung mit 700 Tln. Wasser und trägt sie, nötigenfalls nach dem Filtrieren durch Asbest, in eine Lösung von 271 Tln. Quecksilberchlorid in 8000 Tln. Wasser unter Umrühren ein. Den orangefarbenen Niederschlag sammelt man, wäscht ihn mit Wasser aus, bis das Filtrat kein Quecksilber mehr enthält, preßt ihn und trocknet bei mäßiger Wärme, unter Abschluß des Lichtes (Gamberini, Romey). Gemisch von Ortho- und Paraquecksilberphenylat.

Quecksilberphenylat: $(C^6H^4.OH)^2Hg$, *Hydrargyrum phenylicum*, bildet ein weißes, kristallinisches Pulver oder farblose Nadeln, die in Wasser fast unlöslich sind. In kaltem Alkohol löst es sich wenig, dagegen in etwa

20 Tln. siedenden Alkohols. Das Quecksilber ist in dem Quecksilberphenylat, da es am Benzolkern direkt eingetreten ist, sehr fest gebunden, so daß es direkt nicht durch Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. Durch Erwärmen mit Königswasser wird das Quecksilberphenylat unter Bildung von $HgCl^2$ zersetzt. Zur Darstellung dieses Präparats löse man 188 Tle. reinen Phenols und 56 Tle. geschmolzenen Kaliumhydroxyds unter Erwärmen in einer genügenden Menge Alkohol, vermische diese Lösung mit einer alkoholischen Lösung von 135 Tln. Quecksilberchlorid und verdampfe die Mischung unter Umrühren bis fast zur Trockne. Die restierende Masse rühre man hierauf mit heißem Wasser an, sammele den Niederschlag und wasche ihn zunächst mit reinem, schließlich mit Essigsäure enthaltendem Wasser nach. Nach dem Abpressen werde der Niederschlag bei mäßiger Wärme getrocknet oder zuvor noch aus Alkohol umkristallisiert (B. Fischer).

Phenolquecksilberacetat bildet farblose, zu kleinen, kugeligen Aggregaten vereinigte Nadeln. Durch Fällung der Lösung von essigsaurem Quecksilberoxyd mit Phenolnatrium und Lösen des entstandenen Niederschlages in heißer essigsaurer Quecksilberoxydlösung zu bereiten (E. Merck). Beim Erwärmen von Phenol und Quecksilberoxydacetat in wässeriger Lösung scheidet sich Phenoldiquecksilberacetat: $HO . C^6H^3(HgO . C^2H^3O)^2$, in weißen, bei 216° schmelzenden Nadeln aus (Dimroth). Phenol und Quecksilberchlorid liefern in gesättigter wässeriger Lösung $HO . C^6H^4 . HgCl$; weiße Nadeln, Schmelzp. 210° (Grützner).

Tribromphenolquecksilberacetat, entsprechend dem Phenolquecksilberacetat dargestellt, bildet feine gelbe Nadeln. Quecksilbergehalt 29,3 Proz.

Phenolanilin: $C^6H^5 . NH^2, C^6H^5 . OH$, entsteht beim mehrstündigen Erhitzen eines Gemisches gleicher Moleküle Anilin und Phenol. Kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, phenolartig riechenden, bei 31° schmelzenden Blättchen. Es siedet bei 184,5°.

β) **Alkylphenole,** Phenyläther. Die Alkylphenole entstehen bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Kaliumphenylat. Sie werden ferner gebildet beim Leiten von Methyl- bzw. Äthylalkoholdampf durch ein auf 120 bis 140° erhitztes Gemisch von Phenol und *β*-Naphtalinsulfosäure (Krafft, Roos).

Der Methyl-Phenyläther: $C^6H^5 . O . CH^3$, **Anisol,** ist eine farblose, ätherisch riechende, bei 153° siedende Flüssigkeit von 0,998 spez. Gew. bei 15°. Schmelzp. — 37,8°. Er wurde zuerst von Cahours durch Destillation von Anissäure oder von Gaultheriaöl mit Baryumhydroxyd erhalten. Der Äthyl-Phenyläther: $C^6H^5 . O . C^2H^5$, **Phenetol,** siedet bei 172° und schmilzt bei — 33,5°. Spez. Gew. 0,970 bei 15°. Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen konzentrierter wässeriger Lösungen äquivalenter Mengen von Phenolnatrium und äthylschwefelsaurem Kalium am Rückflußkühler. Nach Genuß von Phenetol tritt im Harn die linksdrehende Chinäthonsäure: $C^{14}H^{18}O^9$, auf. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser und in Alkohol, schwer löslich in Äther (Kossel). Schmelzp. 146°.

Der Isoamyl-Phenyläther: $C^6H^5 . OC^5H^{11}$, siedet bei 225°.

Para-Jodanisol: $C^6H^4\begin{cases}J\\O . CH^3\end{cases}$ (1, 4), wird erhalten durch Überführung von Para-Anisidin (s. S. 1082) in die Diazoverbindung und Kochen derselben mit Jodkaliumlösung. Weiße, perlmutterglänzende, bei 51 bis 52° schmelzende Blättchen. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Para-Jodanisol und Calciumphosphat: **Isoform,** wird als Antisepticum empfohlen.

Para-Jodphenetol: $C^6H^4J . O . C^2H^5$, bildet farblose, bei 29° schmelzende Kristalle.

Phenetolharnstoff: $CO<^{NH.C^6H^4.OC^2H^5}_{NH^2}$, Dulcin, Sucrol, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen äquivalenter Mengen von Harnstoff mit Para-Phenetidin (s. S. 1082) auf 160°. Farblose, bei 173° schmelzende Nadeln von intensiv süßem Geschmack, welche in 800 Tln. kalten und 55 Tln. siedenden Wassers, sowie in 25 Tln. Alkohol löslich sind. Als Ersatz von Rohrzucker und von Saccharin empfohlen (Riedel).

Der bei obiger Bereitungsweise gleichzeitig gebildete Diphenetolharnstoff: $CO(NH.C^6H^4.OC^2H^5)^2$, welcher nicht süß schmeckende, bei 225° schmelzende Nadeln bildet, die fast unlöslich in Wasser und schwer löslich in Alkohol sind, kann durch Erhitzen mit einer äquivalenten Menge Harnstoff auf 160° in Dulcin übergeführt werden.

Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$, Diphenyloxyd, kristallisiert in farblosen, nach Geranium riechenden, bei 28° schmelzenden Nadeln. Er siedet bei 257°. Er entsteht beim Erwärmen von schwefelsaurem Diazobenzol mit Phenol, beim Erhitzen von 2 Tln. Phenol mit 1 Tl. $AlCl^3$ am Rückflußkühler, sowie bei der trockenen Destillation von benzoësaurem Kupfer.

Kohlensäure-Phenyläther: $(C^6H^5)^2CO^3$, bildet seideglänzende, in Wasser unlösliche, bei 78° schmelzende Nadeln. Derselbe siedet bei 301 bis 302°. S. auch S. 849.

Thiokohlensäure-Phenyläther: $(C^6H^5.O)^2CS$, durch Eintropfen von $CSCl^2$ in verdünnte Phenolnatriumlösung darstellbar, bildet glänzende, bei 106° schmelzende Blättchen (aus Alkohol).

Phenyl-Borsäure: $C^6H^5.O(BO)$ oder $C^6H^5.B(OH)^2$ (?), *Acidum phenyloboricum*, soll durch Einwirkung von $POCl^3$ auf ein Gemisch gleicher Moleküle Phenol und Borsäure darstellbar sein; weißes, in kaltem Wasser schwer lösliches, antiseptisch wirkendes Pulver.

Nitrosophenol: $C^6H^4<^{OH}_{NO}$ (1, 4), entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol, sowie von salzsaurem Hydroxylamin auf Chinon in wässeriger oder alkoholischer Lösung. Das Nitrosophenol kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, sich leicht bräunenden Nadeln, aus Äther in grünbraunen Blättern. In Wasser, Alkohol und Äther löst es sich mit hellgrüner Farbe. Es verpufft bei 110 bis 120°.

γ) **Nitrophenole.** Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol werden je nach den obwaltenden Bedingungen in demselben 1, 2 und 3 Atome Wasserstoff durch NO^2 ersetzt und hierdurch Mono-, Di- und Trinitrophenole gebildet. Durch den Eintritt der Nitrogruppen wird der Säurecharakter des Phenols verstärkt.

Mononitrophenole: $C^6H^4(NO^2).OH$, werden gebildet beim Eintragen von Phenol in kalte, verdünnte Salpetersäure (2 Tle. Salpetersäure von 1,34 spez. Gew. und 4 Tle. Wasser). Bei der Destillation des ausgeschiedenen Öles mit Wasserdämpfen geht Orthonitrophenol über, welches in gelben, aromatisch riechenden, bei 45° schmelzenden Prismen kristallisiert, während im Rückstande farbloses, bei 114° schmelzendes Paranitrophenol verbleibt. Das beim Kochen von salpetersaurem Diazonitrobenzol (1, 3) mit Wasser gebildete Metanitrophenol bildet farblose, bei 96° schmelzende Kristalle. Orthonitrophenol wird auch gebildet beim Erhitzen von Nitrobenzol mit der fünffachen Menge gepulverten Kalihydrats auf 60 bis 70° (Wohl).

Die Nitrophenole lassen sich, ebenso wie das Phenol, in Phenylate und letztere in Alkylester verwandeln. Ortho-Nitroanisol: $C^6H^4(NO^2).OCH^3$ (1, 2), schmilzt bei 9° und siedet bei 265°; Meta-Nitroanisol (1, 3),

schmilzt bei 38° und siedet bei 254°; Para-Nitroanisol (1,4), schmilzt bei 48° und siedet bei 260°. Ortho-Nitrophenetol: $C^6H^4(NO^2).O.C^2H^5$ (1, 2), siedet bei 268°; Meta-Nitrophenetol (1,3), schmilzt bei 34°; Para-Nitrophenetol (1, 4), schmilzt bei 60°.

Dinitrophenole: $C^6H^3(NO^2)^2.OH$, entstehen bei der Einwirkung starker, kalter Salpetersäure (spez. Gew. 1,34) auf Phenol und die Mononitrophenole. 1, 2, 4-Dinitrophenol bildet gelblich-weiße, gestreifte Tafeln, die bei 114° schmelzen.

Trinitrophenol: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$ [1]).

Molekulargewicht: 229 (*229,02 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 31,44; H: 1,31; N: 18,34; O: 48,91.)

Syn.: *Acidum picrinicum, Acidum picronitricum, Trinitrophenolum,* α-Trinitrophenol, Pikrinsäure, Pikrinsalpetersäure, Weltersches Bitter.

Geschichtliches. Das Trinitrophenol ist zuerst 1771 von Woulfe durch Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo, später von Welter (1799) durch Kochen von Seide mit Salpetersäure rein dargestellt worden. Laurent erkannte 1842 die Pikrinsäure als einen Phenolabkömmling.

Die Pikrinsäure entsteht bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure auf Phenol und viele seiner Derivate. Sie wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Salpetersäure auf eine große Anzahl von Benzolderivaten, wie z. B. auf Anilin, Salicin, Salicylsäure, Indigo, Phloridzin, Seide, Wolle, Aloe-, Benzoe-, Acaroidharz, Perubalsam usw.

Darstellung. Gleiche Gewichtsteile Phenol und Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,840 werden im Dampfbade erwärmt, bis ein herausgenommener Tropfen sich in wenig Wasser sofort klar löst. Nach dem Erkalten wird alsdann die hierdurch gebildete Phenolsulfosäure in der doppelten Menge Wasser gelöst und diese Lösung unter Umrühren allmählich in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 (auf 1 Tl. Phenol 4,5 bis 5 Tle. Salpetersäure) eingetragen. Anfänglich erfolgt die Nitrierung sehr stürmisch, unter lebhafter Entwickelung von Stickstoffdioxyd, allmählich wird die Einwirkung schwächer, so daß schließlich im Dampfbade erhitzt werden muß, bis die Entwickelung von NO^2 aufgehört und die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat. Nach dem Erkalten wird die erstarrte Kristallmasse durch Abpressen oder durch Ausschleudern in Zentrifugen und Auswaschen mit wenig kaltem Wasser von beigemengter Säure befreit, hierauf die Masse in Sodalösung gelöst, die so erzielte Lösung des pikrinsauren Natriums, nach der Filtration, durch Salzsäure zerlegt und die sich ausscheidende Pikrinsäure schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert. Die erhaltenen Kristalle sind schließlich bei 30 bis 40° zu trocknen.

Eigenschaften. Die Pikrinsäure kristallisiert in glänzenden, gelben Blättchen oder Prismen, welche nach Marchand sich bei 15° in 86 Tln. Wasser zu einer stark gelb gefärbten (1 : 10 000 noch wahrnehmbar), intensiv bitter schmeckenden, sauer reagierenden, giftigen Flüssigkeit lösen. In kochendem Wasser, in Alkohol (1 : 9) und Äther (1 : 44) ist sie leichter löslich. Die Lösung der Pikrinsäure in Ather ist nur wenig, die in Petroleumäther und in Chloroform fast gar nicht gefärbt, da in letzteren Lösungsmitteln kaum eine Ionisierung stattfindet. Pikrinsäure schmilzt bei 122,5; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie, bei raschem Erhitzen findet Ver-

[1]) $OH:NO^2:NO^2:NO^2 = 1:2:4:6$.

puffung statt. Die Lösungen der Pikrinsäure färben Stoffe animalischen Ursprungs, wie z. B. Wolle, Seide, Haut, direkt dauernd gelb, wogegen vegetabilische Stoffe, wie z. B. Baumwolle, Papier usw., davon nicht gefärbt werden. Die von den vegetabilischen Stoffen mechanisch aufgenommene Pikrinsäure wird ihnen durch Waschen mit Wasser vollständig wieder entzogen. Die Pikrinsäure trägt beim Titrieren mit Normal-Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indikator) den Charakter einer starken einbasischen Säure, deren Salze, die Pikrate, sämtlich gut kristallisieren. Auch mit den Xanthinbasen und den Alkaloiden, sowie einigen aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie z. B. mit Benzol, Naphtalin, Anthracen, Chrysen, liefert die Pikrinsäure schwer lösliche, kristallisierbare Verbindungen. Aus einer wässerigen Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium scheidet Pikrinsäure Jod in äquivalenter Menge aus.

Chlorkalk führt die Pikrinsäure in Chlorpikrin: $CCl^3(NO^2)$ (s. S. 169), Phosphorpentachlorid in Trinitrochlorbenzol: $C^6H^2Cl.(NO^2)^3$, welches in Nadeln (Schmelzp. 83°) kristallisiert, über. Schwefelwasserstoff verwandelt das pikrinsaure Ammonium in alkoholischer Lösung in das Ammoniumsalz der Pikraminsäure oder des Dinitroamidophenols: $C^6H^2(NO^2)^2NH^2.ONH^4$, aus welchem Essigsäure die in roten, bei 165° schmelzenden Nadeln kristallisierende Pikraminsäure abscheidet. In wässeriger Lösung wird dagegen das pikrinsaure Ammonium zu dem Ammoniumsalz des Diamidonitrophenols: $C^6H^2.NO^2(NH^2)^2OH$, reduziert. Durch Einwirkung von Jodphosphor oder von Zinn und Salzsäure geht die Pikrinsäure in das wenig beständige Triamidophenol: $C^6H^2(NH^2)^3.OH$, über, welches auf Zusatz von wenig Eisenchlorid in intensiv blau gefärbtes Diimidoamidophenol: $C^6H^2(NH)^2NH^2.OH$, übergeht: Unterschied von anderen Nitrofarbstoffen —.

Trägt man die heiße Lösung von 1 Tl. Pikrinsäure in 9 Tln. Wasser in eine auf 60° erwärmte Lösung von 2 Tln. Cyankalium in 4 Tln. Wasser ein, so färbt sich die Mischung zunächst dunkelrot; beim Erkalten scheiden sich braunrote, metallisch glänzende Schuppen des Kaliumsalzes der im freien Zustande nicht bekannten Pikrocyaminsäure oder Isopurpursäure: $C^8H^4KN^5O^6$ (Hlasiwetz), ab. Das Ammoniumsalz der Isopurpursäure dient als *Grénat soluble* in der Woll- und Seidenfärberei.

Erkennung. Zur Erkennung der Pikrinsäure dient ihr großes Färbungsvermögen für Wolle und Seide (vgl. unten), ihr bitterer Geschmack, sowie ihr Verhalten gegen Cyankaliumlösung.

Anwendung. Die Pikrinsäure dient zum Färben von Wolle und Seide, sowie zeitweilig auch zum Nachweis des Kaliums. Von ihren Salzen fand früher und findet zum Teil auch jetzt noch die Ammonium- und die Kaliumverbindung ihrer explosiven Eigenschaften wegen als Sprengmittel Verwendung. Melinit ist ein Gemisch aus Pikraten und Sprenggelatine. Das gleiche ist anscheinend auch bei dem Lyddit der Fall.

Prüfung. Die Reinheit der Pikrinsäure ergibt sich zunächst durch die gleichmäßig gelbe Farbe; beigemengte Oxalsäure läßt sich schon bei Betrachtung mit der Lupe durch die Farblosigkeit der Kristalle erkennen. Die kalt gesättigte wässerige Lösung werde durch Chlorcalcium nicht getrübt: Oxalsäure. In Alkohol oder Äther, sowie in heißem, mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser sei die Pikrinsäure (1 : 50) klar löslich: anorganische Salze, Harze usw.

Nachweis der Pikrinsäure in toxikologischen Fällen. Die Anwesenheit der Pikrinsäure macht sich in Objekten animalischen Ursprungs meist schon durch die Gelbfärbung der einzelnen Teile bemerkbar. Zum

weiteren Nachweise koche man das zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit salzsäurehaltigem Alkohol aus oder digeriere dasselbe damit 24 Stunden bei 50 bis 60°, filtriere den Auszug und tauche in einen Teil desselben je einen Faden weißer Wolle oder Seide und Baumwolle ein. Nach 24 stündigem Stehen wasche man beide Fäden sorgfältig mit Wasser aus und vergleiche die Färbung derselben. Bei Anwesenheit von Pikrinsäure wird der Woll- oder Seidenfaden mehr oder minder intensiv gelb gefärbt (noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000), der Baumwollenfaden dagegen ungefärbt erscheinen.

Einen anderen Teil des alkoholischen Auszuges verdampfe man zur Trockne, ziehe den Rückstand (*R*) mit Wasser aus und versetze die filtrierte, mehr oder minder gelb gefärbte und bitter schmeckende Lösung mit einigen Tropfen Natronlauge und etwas Cyankaliumlösung (1 : 2). Beim Erhitzen auf etwa 60° wird alsdann bei Gegenwart von Pikrinsäure eine Rotfärbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium eintreten (noch in einer Verdünnung von 1 : 5000). Durch Ausziehen des Rückstandes (*R*) mit Äther und Verdunsten des Lösungsmittels wird die Pikrinsäure in noch reinerem Zustande erhalten. Löst man letzteren Verdampfungsrückstand (R^1) in wenig Ammoniak, fügt einige Tropfen Cyankaliumlösung zu und verdampft diese Mischung in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, so verbleibt ein rot gefärbter Fleck, der sich in Wasser mit roter Farbe auflöst. Mit der wässerigen Lösung eines anderen Teiles des Rückstandes R^1 läßt sich auch die Prüfung mit Wolle und Baumwolle (s. oben) wiederholen. Über die Unterscheidung vom Viktoriagelb s. S. 1091.

Im Bier. 1 Liter des zu prüfenden Bieres verdampfe man im Wasserbade bis zur Sirupskonsistenz, extrahiere den Rückstand mit dem vier- bis fünffachen Volum Alkohol von 90 bis 91 Proz., der zuvor mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert ist, und prüfe den so erhaltenen Auszug, wie oben erörtert.

Pikrate. Die pikrinsauren Salze — Pikrate — entstehen als gelbe oder rote, gut kristallisierende Verbindungen durch Neutralisation von Pikrinsäure mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle. Beim Erhitzen oder durch Stoß explodieren sie heftig.

Das pikrinsaure Kalium: $C^6H^2(NO^2)^3 . OK$, bildet gelbe Nadeln, die sich in 230 Tln. Wasser von 15° und 740 Tln. Alkohol von 90 Proz. bei 20° lösen. Das pikrinsaure Natrium: $C^6H^2(NO^2)^3 . ONa$, kristallisiert in gelben Nadeln, welche sich in 12 Tln. Wasser von 15° lösen. Das pikrinsaure Ammonium: $C^6H^2(NO^2)^3 . ONH^4$, bildet ziemlich leicht lösliche, gelbe Nadeln. Das pikrinsaure Baryum: $[C^6H^2(NO^2)^3 . O]^2Ba + 5 H^2O$, scheidet sich in tiefgelben, schwer löslichen (1 : 120) Nadeln ab, ebenso das Silbersalz: $C^6H^2(NO^2)^3 . OAg$, **Picratol** (1 : 113 in Wasser von 15° löslich). Das pikrinsaure Calcium: $[C^6H^2(NO^2)^3 . O]^2Ca + 5 H^2O$, bildet leicht lösliche (1 : 2) Prismen. Das pikrinsaure Blei: $[C^6H^2(NO^2)^3 . O]^2Pb + H^2O$, wird durch Vermischen siedender Lösungen von Alkalipikrat und Bleiacetat in gelbbraunen, schwer löslichen (1 : 113 bei 15°) Nadeln gewonnen.

Die mit der Pikrinsäure isomeren, durch Nitrieren der Dinitrophenole darstellbaren Trinitrophenole sind der Pikrinsäure sehr ähnlich. Das β-Trinitrophenol: $C^6H^2(NO^2)^3 . OH (OH : NO^2 : NO^2 : NO^2 = 1 : 3 : 4 : 6)$, schmilzt bei 96°; das γ-Trinitrophenol: $(OH : NO^2 : NO^2 : NO^2 = 1 : 2 : 3 : 6)$, schmilzt bei 117,5°; das δ-Trinitrophenol bei 202°.

δ) **Amidophenole.** Die Amidophenole entstehen, ähnlich wie die Amidoderivate des Benzols usw., durch Reduktion der Nitrophenole. Bei mehrfach

nitrierten Phenolen findet durch Schwefelammonium nur eine teilweise, durch Zinn und Salzsäure, ein Reduktionsmittel, welches gewöhnlich zur Reduktion Verwendung findet, dagegen eine vollständige Überführung der NO^2-Gruppen in NH^2-Gruppen statt. Der Charakter als schwache Säure wird in dem Phenol durch den Eintritt der NH^2-Gruppe abgeschwächt. Die Amidophenole liefern daher keine Phenylate, vereinigen sich aber mit Säuren zu Salzen. Im freien Zustande zersetzen sie sich leicht unter dem Einflusse von Luft und Licht.

Das Orthoamidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 2), bildet farblose, sich leicht bräunende Blättchen, die bei 170° schmelzen. Da das Orthoamidophenol durch Oxydation braune Farbstoffe liefert, so findet es Verwendung zum Färben von Haaren und Pelzen. Das wenig beständige Metamidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 3), schmilzt bei 122°; das sublimierbare Paramidophenol: $C^6H^4(NH^2).OH$ (1, 4), welches auch direkt aus Nitrobenzol durch Einwirkung des elektrischen Stromes gebildet wird (s. S. 1040), schmilzt bei 184°. Als **„Rodinal"** für photographische Zwecke verwendet. Zu den gleichen Zwecken dient als **„Amidol"** das Hydrochlorid des Diamidophenols: $C^6H^3(NH^2)^2.OH$, sowie das Sulfat des Methyl-Paramidophenols: $C^6H^4(NH.CH^3).OH$ — **Metol** —.

Die durch Reduktion des Nitroanisols und Nitrophenetols (s. S. 1078 und 1079) gebildeten Verbindungen werden als Anisidine, bzw. Phenetidine bezeichnet. Ortho-Anisidin: $C^6H^4(NH^2)O.CH^3$ (1, 2), schmilzt bei 5° und siedet bei 218°; Meta-Anisidin (1, 3) schmilzt unter — 12° und siedet bei 244°; Para-Anisidin (1, 4) schmilzt bei 56° und siedet bei 246°. Ortho-Phenetidin: $C^6H^4(NH^2)O.C^2H^5$ (1, 2), siedet bei 229°; Para-Phenetidin (1, 4) siedet bei 254°.

Acoin: $C\begin{cases} NH.C^6H^4.OCH^3 \\ N.C^6H^4.OC^2H^5 \\ NH.C^6H^4.OCH^3, HCl \end{cases}$. Das Hydrochlorid des Dianisyl-Phenetylguanidins wird als lokales Anaestheticum (Cocainersatz) empfohlen. Zu dessen Darstellung wird Para-Anisidin: $C^6H^4(O.CH^3)NH^2$ (1, 4), durch Schwefelkohlenstoff in Dianisylthioharnstoff: $CS(NH.C^6H^4.OCH^3)^2$, übergeführt und letzterer bei Gegenwart von Para-Phenetidin (s. S. 1083) durch Bleioxyd und Wasser entschwefelt. Weißes, kristallinisches, bei 176° schmelzendes Pulver, in Wasser 6 : 100 löslich.

Phenformetin: $C^6H^4\begin{cases} O.C^2H^5 \\ NH(COH) \end{cases}$, Formophenetidid, Formylphenetidin, durch Erhitzen von Phenetidin (s. unten) mit Ameisensäure-Äthyläther darstellbar, bildet glänzende, bei 69° schmelzende, dem Phenacetin ähnliche Kristalle.

Phenacetin: $C^6H^4\begin{cases} O.C^2H^5 \\ NH(C^2H^3O) \end{cases}$ (1, 4).

Molekulargewicht: 179 (*179,1 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 67,0; H: 7,31; O: 17,87; N: 7,82.)

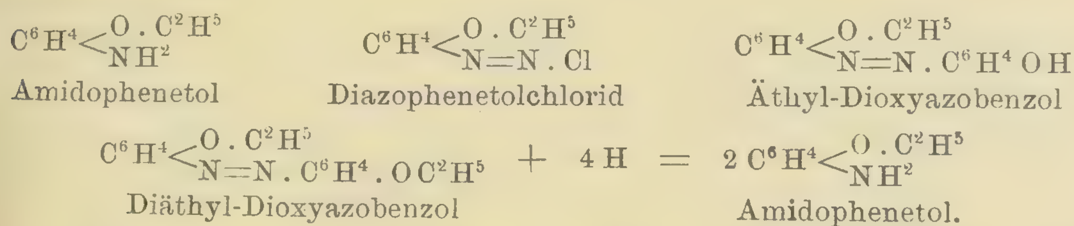
Syn.: Para-Acetphenetidin, Para-Acetylphenetidin, Para-Oxäthylacetanilid.

Unter obigen Bezeichnungen findet ein Abkömmling des Paranitrophenols als Antipyreticum und Antineuralgicum ausgedehnte arzneiliche Anwendung (Hinsberg, Kast).

Zur Darstellung des Phenacetins wird Paranitrophenol: $C^6H^4(NO^2).OH$ (s. S. 1078), zunächst durch Behandlung mit einer berechneten Menge

Ätznatrons in das Natriumsalz $C^6H^4(NO^2).ONa$ übergeführt, dieses durch Einwirkung von Bromäthyl in den flüssigen Äthyläther: $C^6H^4(NO^2).OC^2H^5$, verwandelt und letzterer durch reduzierende Agenzien (Zinn und Salzsäure) zu Paramidophenetol oder Para-Phenetidin: $C^6H^4(NH^2).OC^2H^5$, reduziert. Aus letzterer Verbindung wird schließlich durch Kochen mit Eisessig das Acetylderivat, das Acetphenetidin: $C^6H^4(NH.C^2H^3O).OC^2H^5$, gewonnen.

Obige Bereitungsweise des Phenacetins ist von J. D. Riedel in folgender Weise abgeändert worden: Paraamidophenetol (Para-Phenetidin) wird zunächst in salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in die entsprechende Diazoverbindung verwandelt, letztere durch Zusatz von Phenol und Natriumcarbonat in Äthyl-Dioxyazobenzol übergeführt und diese Verbindung durch Bromäthyl und Natronlauge äthyliert. Wird das schließlich resultierende Diäthyl-Dioxyazobenzol mit naszierendem Wasserstoff (Zinn und Salzsäure) behandelt, so spaltet es sich in 2 Mol. Para-Amidophenetol, so daß auf diese Weise aus 1 Mol. des ursprünglich angewendeten Para-Amidophenetols 2 Mol. dieser Verbindung resultieren. Die eine Hälfte des so gewonnenen Amidophenetols wird alsdann durch 24- bis 36 stündiges Kochen mit Eisessig in Phenacetin übergeführt, während die andere Hälfte desselben von neuem in obiger Weise behandelt wird:



$C^6H^4<^{O.C^2H^5}_{NH^2}$ Amidophenetol; $C^6H^4<^{O.C^2H^5}_{N=N.Cl}$ Diazophenetolchlorid; $C^6H^4<^{O.C^2H^5}_{N=N.C^6H^4OH}$ Äthyl-Dioxyazobenzol

$$C^6H^4<^{O.C^2H^5}_{N=N.C^6H^4.OC^2H^5} + 4H = 2\,C^6H^4<^{O.C^2H^5}_{NH^2}$$

Diäthyl-Dioxyazobenzol — Amidophenetol.

Das Phenacetin bildet weiße, glänzende Blättchen, welche vollkommen geruch- und geschmacklos sind. Es schmilzt bei 134 bis 135°. In Wasser von 15° ist es nur sehr wenig (etwa 1:1400) löslich, leichter (1:70) löst es sich in siedendem Wasser und in Glycerin. In Wasser von 25° soll sich nach Seidell das Phenacetin 1:900 lösen. In Alkohol ist es leicht löslich (1:16). Diese Lösungen reagieren neutral.

1 ccm einer durch eine Minute langes Kochen bereiteten Lösung von 0,2 g Phenacetin in 2 ccm Salzsäure von 25 Proz. liefert nach dem Erkalten und Filtrieren auf Zusatz von fünf Tropfen frischen Chlorwassers eine rotviolette, beim Stehen allmählich in Rubinrot übergehende Färbung. Verdünnt man 1 ccm obiger Lösung in Salzsäure mit 10 ccm Wasser, so tritt nach dem Filtrieren auf Zusatz einiger Tropfen einer 3 proz. Chromsäurelösung allmählich eine intensiv rubinrote Färbung ein (Ritsert). In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Phenacetin beim Schütteln ohne Färbung, fügt man jedoch einige Tropfen Salpetersäure zu, so tritt eine orangegelbe Färbung ein. Acetanilid zeigt unter diesen Bedingungen eine ähnliche Färbung. Wird Phenacetin mit Salpetersäure von 10 bis 12 Proz. zum Sieden erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Nitro-Phenacetin: $C^6H^3(NO^2)\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH.C^2H^3O\end{matrix}\right.$ ($O.C^2H^5 : NO^2 : NH.C^2H^3O = 1:2:4$), in gelben, glänzenden, bei 103° schmelzenden Nadeln aus. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn Phenacetin mit Salpetersäure von 25 Proz. bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt

wird (Gelbfärbung). Acetanilid wird unter diesen Bedingungen nicht verändert. Kocht man 0,1 g Phenacetin mit 1 ccm Salzsäure von 25 Proz. eine Minute lang in einem engen Reagenzglas, fügt dann 3 ccm Wasser zu und filtriert nach dem Erkalten, so tritt auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorkalklösung (1 : 10) eine karminrote Färbung ein. Fügt man obiger Lösung erst einen Tropfen flüssiger Carbolsäure und dann einige Tropfen Chlorkalklösung zu, so tritt nach dem Übersättigen mit Ammoniak Blaufärbung ein (Indophenolreaktion).

Nachweis des Phenacetins im Harn. 1 bis 2 ccm des sauer reagierenden, nötigenfalls mit etwas Salzsäure angesäuerten Harns werden mit vier bis fünf Tropfen Chromsäurelösung (3 proz.) versetzt. Hierbei zeigt sich eine braune Färbung, welche allmählich in Rotbraun übergeht. Fügt man ferner zu 2 ccm des mit verdünnter Salzsäure erwärmten Harns ein bis drei Tropfen offizineller Eisenchloridlösung zu, so tritt ebenfalls eine rotbraune Farbe ein. Ist der zu prüfende Harn an sich schon stark gefärbt, so entfärbe man ihn zuvor mit Tierkohle. Zum Vergleich führe man obige Reaktionen auch mit normalem Harn aus (Ritsert).

Nach Fr. Müller kann das Phenacetin, welches im Harn zum Teil als Phenetidin und als Paramidophenol auftritt, auch in der Weise nachgewiesen werden, daß man dem zu prüfenden Harn zwei Tropfen Salzsäure, dann zwei Tropfen Natriumnitritlösung (1 : 100) und hierauf eine alkalische α-Naphtollösung und etwas Natronlauge zufügt. Hierdurch wird eine Rotfärbung hervorgerufen, die auf Zusatz von Salzsäure in Violett übergeht. Auch die Indophenolreaktion kann zum Nachweise von Phenacetin, bzw. dessen Zersetzungsprodukten im Harn dienen (s. Nachweis des Acetanilids S. 1052).

Prüfung des Phenacetins. Die Reinheit des Präparates ergibt sich durch dessen Farblosigkeit, Geruchlosigkeit und Flüchtigkeit, sowie den Schmelzpunkt: 134 bis 135° und die neutrale Reaktion seiner Lösung. In 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure löse sich 0,1 g ohne Färbung.

Wird 0,1 g Phenacetin mit 2 ccm Natronlauge erhitzt, so darf nach Zufügung von 3 bis 4 Tropfen Chloroform und abermaligem Erhitzen kein Isonitrilgeruch auftreten: Acetanilid. 0,1 g Phenacetin in 10 ccm heißen Wassers gelöst, liefern nach dem Erkalten ein Filtrat, welches durch Bromwasser, bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nicht getrübt wird: Acetanilid.

Hemicranin ist ein Gemisch aus 5 Tln. Phenacetin, 1 Tl. Coffeïn und 1 Tl. Weinsäure.

Methacetin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,CH^3\\NH(C^2H^3O)\end{matrix}\right.$ (1, 4), Acetanisidin, als Ersatz von Phenacetin empfohlen (Mahnert), bildet farblose, geruch- und fast geschmacklose, bei 127° schmelzende Blättchen, welche sich in 526 Tln. kalten und in 12 Tln. siedenden Wassers lösen. Die Darstellungsweise entspricht der des Phenacetins.

Methylphenacetin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\N(CH^3)(C^2H^3O)\end{matrix}\right.$, und Äthylphenacetin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\N(C^2H^5)(C^2H^3O)\end{matrix}\right.$, sind farblose, in Wasser schwer lösliche Verbindungen, die hypnotische Wirkung besitzen sollen. Zur Darstellung dieser Verbindungen läßt man Natrium auf eine Lösung von Phenacetin in siedendem Xylol einwirken und behandelt alsdann das hierdurch gebildete Phenacetinnatrium mit CH^3J, bzw. C^2H^5J. Methylphenacetin schmilzt bei 40°, Äthylphenacetin ist ein gelbliches, in der Kälte erstarrendes Öl.

Propionyl-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ NH\,.\,C^3H^5O\end{matrix}\right.$, **Triphenin,** ist dem Phenacetin ähnlich. Schmelzp. 120°.

Valeryl-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ NH\,.\,C^5H^9O\end{matrix}\right.$, ist als **„Sedatin** und **Valerydin“** arzneilich empfohlen. Darstellung und Eigenschaften entsprechen denen des Phenacetins (Acetyl-Phenetidin). Schmelzp. 129°.

Pyrantin: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}\right.>N\,.\,C^6H^4\,.\,O\,.\,C^2H^5$, Succinyl-Phenetidin, bildet farblose, bei 155° schmelzende Nadeln, die sich bei 17° in 1317 Tln., bei 100° in 83,6 Tln. Wasser lösen. Zur Darstellung desselben werden 179 Tle. Phenacetin mit 118 Tln. Bernsteinsäure langsam auf 245° erhitzt, das Produkt wird auf dieser Temperatur erhalten, bis keine Essigsäure mehr entweicht, und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das „lösliche Pyrantin“ ist das Natriumsalz der Phenetidinbernsteinsäure: $C^2H^4\left\{\begin{matrix}CO\,.\,ONa\\ CO\,.\,NH\,.\,C^6H^4\,.\,O\,.\,C^2H^5\end{matrix}\right.$, welches durch Erhitzen von Pyrantin mit Natronlauge erhalten wird. Kleine, weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Piutti).

Salicyliden-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ N{=}HC\,.\,C^6H^4\,.\,OH\end{matrix}\right.$, **Malakin,** durch Erhitzen von Phenetidin mit Salicylaldehyd darstellbar, kristallisiert in hellgelben, bei 92° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol sind. Auch in Natronlauge ist dasselbe löslich. Verdünnte Mineralsäuren verwandeln es in Phenetidin und Salicylaldehyd (Jaquet).

Salicylyl-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ NH(C^7H^5O^2)\end{matrix}\right.$, **Saliphen, Saliphenin,** wird durch Erhitzen von salicylsaurem Phenetidin mit PCl^3 oder $POCl^3$ erhalten. Fast farblose, in Wasser nahezu unlösliche, bei 139,5° schmelzende Nadeln (Scholwien).

Amygdalphenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ NH(C^8H^7O^2)\end{matrix}\right.$, Mandelsäure-Phenetidin, durch Erhitzen von mandelsaurem Phenetidin auf 170° oder entsprechend dem Saliphen dargestellt, bildet ein schwer lösliches, bei 140° schmelzendes, kristallinisches Pulver (Wanghöffer). Unter der Bezeichnung „Amygdophenin“ wird eine Verbindung arzneilich empfohlen, welche sich von der obigen dadurch unterscheidet, daß an Stelle der Gruppe C^2H^5 die Gruppe $CO\,.\,OC^2H^5$, ein Äthylcarbonatrest, eingetreten ist: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O{-}CO\,.\,OC^2H^5\\ NH(C^8H^7O^2)\end{matrix}\right.$; voluminöses, weißes kristallinisches Pulver, welches in Wasser sehr schwer löslich ist.

Glycocoll-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\,.\,C^2H^5\\ NH(C^2H^2O\,.\,NH^2)\end{matrix}\right.$, **Phenocoll,** Amido-Acetphenetidin, wird als salzsaures Salz als Antipyreticum arzneilich angewendet. Die freie Base wird durch Erhitzen von Phenetidin mit Glycocoll-Äthyläther: $CH^2\,.\,NH^2{-}CO\,.\,OC^2H^5$, oder durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochlor-Acetphenetidin (durch Einwirkung von Monochloracetylchlorid: $CH^2Cl{-}COCl$, auf Phenetidin darstellbar) gewonnen. Das salzsaure Phenocoll: $\overline{Ph}$, HCl, kristallisiert in farblosen Nadeln oder Würfeln, die sich in 16 Tln. Wasser von 15° mit neutraler Reaktion lösen. Ammoniak und Alkalicarbonat scheiden aus der wässerigen Lösung des salzsauren Phenocolls das freie Phenocoll in Gestalt weißer, verfilzter, 1 Mol. H^2O enthaltender Nadeln aus, welche wasserhaltig bei 95°, wasserfrei bei 100,5° schmelzen.

In heißem Wasser ist das freie Phenocoll leicht löslich. Das salicylsaure Phenocoll: $\overline{Ph}$, $C^7H^6O^3$, **Salocoll,** bildet ein weißes, süßlich schmeckendes, in Wasser schwer lösliches Pulver (Schering). Das acetylsalicylsaure Phenocoll: $\overline{Ph}$, $C^7H^5(C^2H^3O)O^3$, **Aspirophen,** ist ein weißes, kristallinisches, bei 200⁰ schmelzendes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Lactyl-Phenetidin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH(C^3H^5O^2)\end{matrix}\right.$, **Lactophenin,** läßt sich darstellen durch Erhitzen von milchsaurem Phenetidin oder von Phenetidin mit Milchsäureanhydrid oder mit Milchsäure-Äthyläther auf 130 bis 180⁰. Farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, bei 117,5 bis 118⁰ schmelzende kleine Kristalle, die sich in etwa 500 Tln. kalten und in 55 Tln. siedenden Wassers, sowie in 8,5 Tln. Weingeist mit neutraler Reaktion lösen. In seinem chemischen Verhalten und in seiner physiologischen Wirkung stellt sich das Lactophenin dem Phenacetin im wesentlichen zur Seite (Böhringer).

Löst man 0,1 g Lactophenin in 10 g heißem Wasser und filtriert nach dem vollständigen, unter öfterem, kräftigem Umschütteln bewirkten Erkalten, so wird das Filtrat durch Bromwasser, bis zur Gelbfärbung zugesetzt, nicht getrübt. Läßt man diese Mischung einige Zeit stehen, so verschwindet zunächst die Gelbfärbung, unter Ausscheidung eines weißen, kristallinischen Niederschlags; schließlich nimmt die Flüssigkeit eine rotbraune Färbung an.

Wird Lactophenin mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser gekocht, so schmilzt dasselbe zu öligen Tropfen zusammen.

Kryofin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH(CO-CH^2.OCH^3)\end{matrix}\right.$, Methylglycolyl-Phenacetin, entsprechend dem Lactophenin, unter Anwendung von Methylglycolsäure: $CH^3.O.CH^2-CO.OH$, dargestellt, bildet schwer lösliche, bei 98 bis 99⁰ schmelzende Nadeln (Bichler).

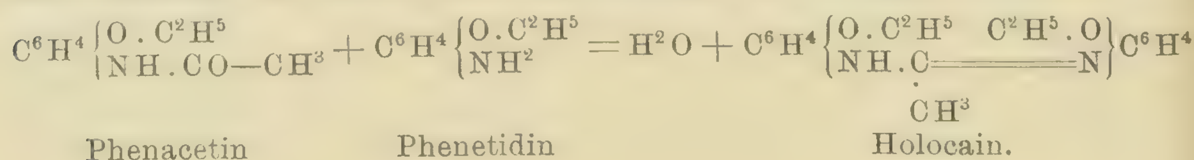
Apolysin: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH(C^6H^7O^6)\end{matrix}\right.$, Phenetidincitronensäure, durch Erhitzen von 1 Mol. Citronensäure mit 1 Mol. Phenetidin auf 100 bis 200⁰ dargestellt, bildet ein weißes, bei 72⁰ schmelzendes Pulver von säuerlichem Geschmack, welches sich in 55 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem Wasser und in Alkohol löst.

Citrophen: $C^3H^4(OH)(CO)^3\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH\end{matrix}\right.\right]^3$, durch Einwirkung von 1 Mol. Citronensäure auf 3 Mol. Phenetidin darstellbar, ist ein weißes, kristallinisches, bei 181⁰ schmelzendes Pulver, welches angenehm nach Citronensäure schmeckt. Es löst sich in etwa 250 Tln. kalten Wassers (Roos).

Agaricin-Phenetidide sollen beim Erhitzen von Phenetidin und Agaricinsäure auf 140 bis 160⁰ gebildet werden. Agaricin-Monophenetidid soll ein fast farbloses, kristallinisches Pulver bilden, welches in organischen Lösungsmitteln leicht löslich ist. Agaricin-Diphenetidid soll ein bläulichweißes, kristallinisches, bei 151⁰ schmelzendes Pulver sein, welches in organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist (P. Siedler).

Phesin wird das Natriumsalz der Phenacetinsulfosäure genannt. Leichtes, blaß rotbraunes, amorphes, geruchloses Pulver, welches leicht in Wasser löslich ist (Hoffmann, La Roche).

Holocain entsteht durch Vereinigung von Phenacetin und Phenetidin unter Austritt von Wasser, unter Mitwirkung von PCl^3 oder $POCl^3$:



$$C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH.CO-CH^3\end{matrix}\right. + C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5\\NH^2\end{matrix}\right. = H^2O + C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.C^2H^5 & C^2H^5.O\\NH.C\!=\!\!=\!\!=\!\!=\!N\end{matrix}\right\}C^6H^4$$

CH^3

Phenacetin — Phenetidin — Holocain.

Die freie Base bildet farblose, bei 121⁰ schmelzende, in Wasser unlösliche Kristalle. Das Hydrochlorid, welches an Stelle von Cocainhydrochlorid in der Augenheilkunde empfohlen ist, kristallisiert in weißen, in Wasser 1 : 40 löslichen Nadeln (E. Täuber).

Phenacetin-Urethan: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} O\,.\,C^2H^5 \\ N{<}\begin{matrix} C^2H^3O \\ CO\,.\,OC^2H^5 \end{matrix} \end{matrix}\right.$, **Thermodin,** als Antipyreticum empfohlen, wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Äthyläther auf Phenetidin erhalten. Farblose, in Wasser fast unlösliche, bei 85 bis 87⁰ schmelzende Blättchen. Als „Neurodin" wird das Acetyl-Oxyphenyl-Urethan: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} O\,.\,C^2H^3O \\ NH\,.\,CO\,.\,OC^2H^5 \end{matrix}\right.$ (?), bezeichnet, welches durch Einwirkung von Chlorkohlensäure-Äthyläther auf Paramidophenol und daraufgefolgende Acetylierung des hierbei gebildeten Oxyphenyl-Urethans mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten wird. Farblose, in Wasser schwer lösliche (1 : 1500), bei 87⁰ schmelzende Prismen (E. Merck).

Jodophenin: $C^{20}H^{25}J^3N^2O^4$, Trijod-Diphenacetin, Jodphenacetin, entsteht beim Fällen einer mit Salzsäure angesäuerten, wässerigen Phenacetinlösung mit Jod-Jodkaliumlösung. Braunes, kristallinisches, bei 130 bis 131⁰ schmelzendes Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist (Riedel). Aus heißem Eisessig kristallisiert es in stahlblauen Nadeln. Durch Wasser wird es unter Abscheidung von Jod zersetzt.

ε) **Sulfosäuren.** Löst man das Phenol bei gewöhnlicher Temperatur in konzentrierter Schwefelsäure, so wird fast nur die, meist leicht lösliche Salze bildende Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix}\right.$ (1, 2), erzeugt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure auf Phenol in der Wärme statt, so entsteht Paraphenolsulfosäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix}\right.$ (1, 4), deren Salze schwer löslich sind und daher aus einem Gemenge beider zuerst auskristallisieren. Beim Erwärmen geht die rohe Orthophenolsulfosäure in die Paraverbindung über. Zur Trennung der beiden Phenolsulfosäuren können die Kaliumsalze, von denen sich zunächst das der Parasäure in sechsseitigen Tafeln: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^3K \end{matrix}\right.$ (1, 4), ausscheidet, während das in leicht löslichen Prismen kristallisierende Salz der Orthosäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^3K \end{matrix}\right. + 2\,H^2O$, in der Mutterlauge verbleibt, verwendet werden (Kekulé). Auch die Baryumsalze sind hierzu geeignet, indem zunächst das der Orthosäure auskristallisiert, während das der Parasäure in der Mutterlauge verbleibt (Obermiller). Die beiden freien Sulfosäuren werden durch Fällen ihrer Kaliumsalze mit Basisch-Bleiacetat und Zerlegen der hierbei resultierenden schwer löslichen basischen Bleisalze mit Schwefelwasserstoff erhalten; durch langsames Verdunsten ihrer wässerigen Lösungen kristallisieren beide Sulfosäuren in farblosen, leicht zerfließlichen Nadeln.

Eine wässerige, 33 proz. Lösung der Orthophenolsulfosäure wird unter der Bezeichnung **„Aseptol, Sozolsäure"** als Antisepticum angewendet. Obschon die reine Orthophenolsulfosäure in wässeriger Lösung weder bei längerer Aufbewahrung, noch beim Kochen in Paraphenolsulfosäure übergeht, besteht das käufliche Aseptol doch im wesentlichen nur aus Paraphenolsulfosäure (Obermiller).

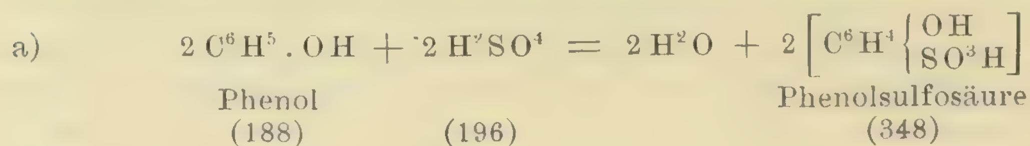
Wirkt ein Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure auf Phenol, namentlich in der Wärme, ein, so wird Phenoldisulfosäure: $C^6H^3\left\{\begin{matrix} OH \\ (SO^3H)^2 \end{matrix}\right.$ ($OH : SO^3H : SO^3H = 1 : 2 : 4$), gebildet.

Die Metaphenolsulfosäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}\right.$ (1, 3), welche nicht bei der direkten Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol gebildet wird, entsteht beim Erhitzen von Metabenzoldisulfosäure: $C^6H^4(SO^3H)^2$ (1, 3), mit Kalilauge auf 170 bis 180°. Sie kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in feinen Nadeln. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert sie Resorcin, während die Orthosulfosäure hierbei Brenzcatechin, die Parasulfosäure erst bei hoher Temperatur Diphenole liefert. Mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, liefert die Paraphenolsulfosäure Chinon.

Isomer mit den Sulfosäuren des Phenols ist die im freien Zustande nicht bekannte Phenylschwefelsäure: $C^6H^5 . O . SO^3H$. Ihr Kaliumsalz findet sich im Harn der Pflanzenfresser, sowie mit Wahrscheinlichkeit auch als phenolbildende Substanz im normalen menschlichen Harn. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Erhitzen konzentrierter wässeriger Lösungen von Phenolkalium und pyroschwefelsaurem Kalium (Baumann). Durch konzentrierte Salzsäure zerfällt das phenylschwefelsaure Kalium in Phenol, H^2SO^4 und KCl.

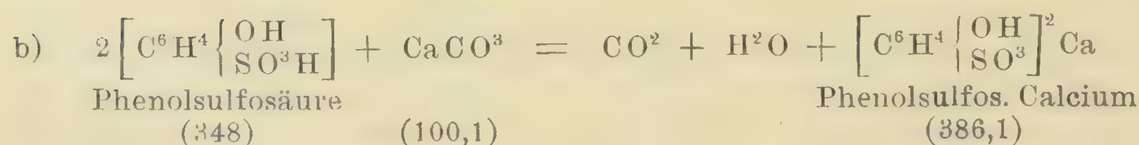
Paraphenolsulfosaures Zink: $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Zn + 8\,H^2O$, *Zincum sulfophenolicum*, *Zincum sulfocarbolicum*, Zinksulfophenylat. Das von Menzner entdeckte Zinksulfophenylat findet seit 1869 als Antisepticum beschränkte arzneiliche Anwendung.

Darstellung. Ein Gemisch aus 10 Tln. reinen, kristallisierten Phenols und 10,5 Tln. reiner Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. werde in einem Kolben im Wasserbade so lange erhitzt, bis eine herausgenommene Probe sich vollkommen klar in Wasser löst. Die Masse werde sodann in die zehnfache Menge heißen Wassers gegossen und die so erzielte saure Lösung hierauf mit Schlämmkreide gesättigt. Nach dem Absetzen filtriere man die heiße Lösung des gebildeten phenolsulfosauren Calciums von dem erzeugten Calciumsulfat und dem überschüssig zugefügten Calciumcarbonat ab, wasche letztere mit heißem Wasser aus, versetze die vereinigten Filtrate mit der Lösung von 15,3 Tln. Zinksulfat, lasse absetzen, filtriere das gebildete Calciumsulfat ab und verdampfe die Lösung nach Zusatz einer sehr kleinen Menge verdünnter Schwefelsäure zur Trockne. Der schließlich verbleibende Salzrückstand ist endlich durch Umkristallisation aus heißem Alkohol, eventuell unter Zusatz von wenig reiner Tierkohle, zu reinigen. Die nach dem Erkalten, bzw. freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.



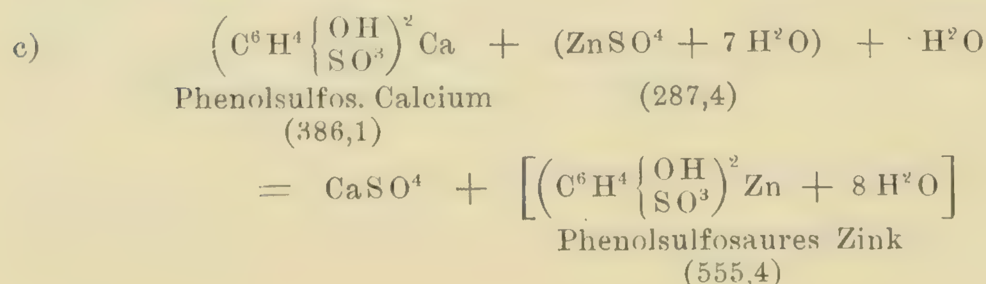
a) $2\,C^6H^5 . OH + 2\,H^2SO^4 = 2\,H^2O + 2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}\right.\right]$

Phenol (188) — (196) — Phenolsulfosäure (348)



b) $2\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3H\end{matrix}\right.\right] + CaCO^3 = CO^2 + H^2O + \left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right]^2 Ca$

Phenolsulfosäure (348) — (100,1) — Phenolsulfos. Calcium (386,1)



c) $\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Ca + (ZnSO^4 + 7\,H^2O) + H^2O$

Phenolsulfos. Calcium (386,1) — (287,4)

$= CaSO^4 + \left[\left(C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\SO^3\end{matrix}\right.\right)^2 Zn + 8\,H^2O\right]$

Phenolsulfosaures Zink (555,4)

Die Ausbeute an phenolsulfosaurem Zink beträgt aus 10 Tln. Phenol der Theorie nach 29,5 Tle.:

$$188 : 555{,}4 = 10 : x;\ x = 29{,}5.$$

Eigenschaften. Das phenolsulfosaure Zink bildet farblose, geruchlose, leicht verwitternde rhombische Prismen oder Tafeln, welche sich in 2 Tln. Wasser und in 2 Tln. Alkohol zu einer sauer reagierenden, metallisch schmeckenden Flüssigkeit lösen. Bei längerer Aufbewahrung an Luft und Licht nehmen die Kristalle eine rötliche Färbung an. Bei 100° verlieren sie 6 Mol. Wasser, der Rest entweicht erst bei 125°. Eisenoxydsalze färben die wässerige Lösung des Salzes violett; Schwefelwasserstoff scheidet aus derselben (1 : 20) alles Zink als Schwefelzink ab, so daß sich im Filtrat die freie Paraphenolsulfosäure findet, welche durch Eindampfen und Aufbewahren über Schwefelsäure kristallisiert erhalten werden kann.

Prüfung. Das phenolsulfosaure Zink sei farblos und geruchlos und löse sich in 2 Tln. Wasser und in 3 bis 4 Tln. Alkohol klar auf. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch verdünnte Schwefelsäure: Baryumsalz —, durch Kaliumoxalat, nach vorherigem Zusatz von Ammoniak im Überschuß: Calciumsalz —, nicht verändert, sowie durch Chlorbaryum gar nicht oder doch nur sehr schwach getrübt; Schwefelwasserstoffwasser erzeuge eine rein weiße Fällung von Schwefelzink; Ammoniumcarbonatlösung rufe eine weiße, in einem Überschuß des Fällungsmittels vollkommen lösliche Fällung hervor (Calcium-, Baryum-, Magnesiumsalz). Auf letztere Verunreinigungen kann auch das Filtrat von Schwefelzink, nach dessen vollständiger Ausfällung mittels Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium, geprüft werden, indem man dasselbe eindampft und den Rückstand glüht: es verbleibe kein wägbarer Rückstand —.

Der Gehalt an Zinkoxyd betrage etwa 15 Proz. (genau 14,6 Proz.). Zur Bestimmung desselben sammele man das durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium abgeschiedene Schwefelzink (vgl. I. anorg. Teil, S. 770) auf einem Filter, wasche es mit Schwefelwasserstoffwasser aus und bringe es nach dem Trocknen als Schwefelzink oder als Zinkoxyd zur Wägung. Zu letzterem Zwecke erhitze man das getrocknete Schwefelzink zunächst im Tiegel einige Zeit bei Luftzutritt, durchfeuchte es dann mit einigen Tropfen Salpetersäure, glühe nach dem Verdampfen wiederum bei Luftzutritt und bringe während des Glühens ein Stückchen Ammoniumcarbonat in den Tiegel. Diese Operationen sind unter Anwendung von mäßiger Rotglühhitze so oft zu wiederholen, bis das Gewicht des zurückbleibenden Zinkoxyds ein konstantes ist.

Rotterin besteht aus einem Gemisch von 1,25 g phenolsulfosaurem Zink, 1,25 g Chlorzink, 0,3 g Salicylsäure, 1 g Borsäure, 0,05 g Citronensäure, 0,1 g Thymol und 0,12 g Chlornatrium, welches in 1 Liter Wasser gelöst werden soll.

Die übrigen Salze der Paraphenolsulfosäure werden durch Neutralisation der freien Säure (s. oben) mit den betreffenden Hydroxyden oder Carbonaten dargestellt. Sie sind in Wasser und meist auch in heißem Alkohol löslich. Das Kaliumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3K$, bildet weiße, tafelförmige Kristalle; das Natriumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3Na + 4H^2O$, farblose, rhombische Säulen; das Ammoniumsalz: $C^6H^4(OH)SO^3NH^4$, weiße, glänzende Nadeln; das Baryumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ba + 3H^2O$, kleine Nadeln; das Calciumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Ca + 6H^2O$, kleine Blättchen; das Magnesiumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Mg + 7H^2O$, rhombische Prismen; das Bleisalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Pb + 2H^2O$, seideglänzende Nadeln; das Aluminiumsalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^6Al^2$, **Sozal**, dem Zinksalz entsprechend darstellbar, eine

weiße, kristallinische Masse; das Kupfersalz: $[C^6H^4(OH)SO^3]^2Cu + 5H^2O$, grüne, rhombische Prismen, $+ 10H^2O$, dicke, blaue Tafeln.

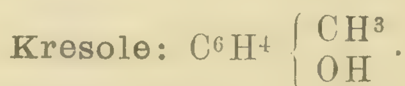
Hydrargol: $C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix} Hg\text{——} \\ SO^2 . O\text{—} \end{matrix}\right.$ (1, 2, 4), ist das Quecksilbersalz der Paraphenolsulfosäure; braunrotes, in Wasser lösliches Pulver. **Asterol** soll ein Doppelsalz von Hydrargol und Ammoniumtartrat sein; gelblichweißes Pulver.

Dijodparaphenolsulfosäure: $C^6H^2J^2\left\{\begin{matrix} OH \\ SO^3H \end{matrix}\right.$ (1, 4), **Sozojodolsäure,** *Acidum sozojodolicum*, wird in Gestalt ihres schwer löslichen Kaliumsalzes durch Eintragen einer berechneten Menge von Chlorjodlösung in die wässerige Lösung von paraphenolsulfosaurem Kalium erhalten. Das ausgeschiedene, schwer lösliche Kaliumsalz wird durch Umkristallisation aus siedendem Wasser gereinigt. Aus letzterem werden die freie Dijodparaphenolsulfosäure durch Zerlegen mit einer berechneten Menge Schwefelsäure, sowie auch die übrigen Salze derselben, welche als **„Sozojodolpräparate"** arzneilich empfohlen werden, dargestellt (Ostermeyer).

Die freie Dijodparaphenolsulfosäure: $C^6H^2J^2(OH)SO^3H + 3H^2O$, bildet farblose, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Prismen. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. Salpetersäure spaltet beim Erwärmen Jod ab, unter Bildung von Pikrinsäure.

Sozojodol-Kalium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3K$, bildet farblose, in Wasser 1,8 : 100 (bei 17°) lösliche Kristalle; Sozojodol-Natrium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3Na + 2H^2O$, farblose, 6,2 : 100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Ammonium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3NH^4$, farblose, 3,6 : 100 in Wasser lösliche Kristalle; Sozojodol-Lithium: $C^6H^2J^2(OH)SO^3Li$, Prismen, 3 : 5 in Wasser löslich; Sozojodol-Magnesium: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Mg + 8H^2O$, dünne 6,7 : 100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Zink: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Zn + 6H^2O$, Nadeln, 5,2 : 100 in Wasser löslich; Sozojodol-Blei: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Pb + H^2O$, feine, 0,5 : 100 in Wasser lösliche Nadeln; Sozojodol-Aluminium: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^6Al^2 + 6H^2O$, Nadeln, 38 : 100 in Wasser löslich; Sozojodol-Quecksilber: $[C^6H^2J^2(OH)SO^3]^2Hg^2$, ein feines, gelbes, in Wasser fast unlösliches, in Kochsalzlösung lösliches Pulver. Sozojodol-Silber: $C^6H^2J^2(OH)SO^3Ag$, weiße, schwer lösliche Nadeln.

Als **Phenegol:** $[C^6H^2(NO^2)(OH)SO^3K]^2Hg$, wird das Quecksilbersalz des nitro-paraphenolsulfosauren Kaliums bezeichnet. Rotbraunes, geruchloses, in Wasser lösliches Pulver, etwa 33 Proz. Hg enthaltend. Das Quecksilber ist in dem Phenegol, ebenso wie in dem Phenolquecksilber (s. S. 1077), nicht direkt nachweisbar.



Kresole: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix}\right.$.

(Oxytoluole, Kresylalkohole.)

Die drei theoretisch möglichen isomeren Kresole finden sich in wechselnden Mengenverhältnissen in dem zwischen 198 und 203° siedenden Anteil des schweren Steinkohlenteeröls, jedoch gelingt es nicht, dieselben durch fraktionierte Destillation ganz voneinander zu trennen. Auch im Fichtenholzteer und im Buchenholzteer sind Kresole enthalten. Parakresol-Methyläther: $C^6H^4(CH^3)O.CH^3$, findet sich im Ylang-Ylangöl (Reychler); Siedepunkt 175°. Im reinen Zustande werden sie erhalten durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die entsprechenden Amidotoluole (vgl. S. 1057) oder Schmelzen der entsprechenden Toluolsulfosäuren mit Kalihydrat (s. S. 1064).

Das Orthokresol (1, 2), welches auch bei der Destillation des Bebeerins mit Zinkstaub entsteht (Scholtz), schmilzt bei 31° und siedet bei 188°. Das Metakresol (1, 3) ist eine farblose, beim Abkühlen erstarrende, bei 200° siedende Flüssigkeit; das Parakresol (1, 4), welches auch bei der Destillation tierischen und menschlichen Harns mit Salzsäure in kleiner Menge gebildet wird, schmilzt bei 36° und siedet bei 199,5°. Das spez. Gew. des Orthokresols beträgt bei 15° 1,0511, des Metakresols 1,039, des Parakresols 1,039.

Die Kresole wirken stärker antiseptisch als das Phenol, obschon sie weniger giftig sind als letztere. Das Metakresol soll von den drei isomeren Kresolen am wenigsten giftig, jedoch am stärksten bakterientötend wirken. Orthokresol löst sich in Wasser im Verhältnis von 2,5 : 100, Metakresol von 0,53 : 100, Parakresol von 1,8 : 100. An Glycerin bedarf 1 g Orthokresol 4 ccm, Parakresol 9 ccm zur Lösung. Eine Lösung von je 1 g Ortho- und Parakresol in 13 ccm Glycerin mischt sich mit Wasser klar in jedem Mengenverhältnis. Die wässerige Lösung des Meta- und Parakresols wird durch Eisenchlorid violettblau, die des Orthokresols schwach blau gefärbt.

Para-Lysol soll eine Kaliumverbindung des Kresols sein, die auf 3 Mol. Kresol (91,7 Proz.) 1 Atom Kalium enthält. Weiße, bei 146° schmelzende Kristalle.

Das durch Nitrieren von Parakresol gebildete 2,6-Dinitrokresol: $C^6H^2(NO^2)^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$, findet in Gestalt seines Ammonium- oder Kaliumsalzes als **Viktoriagelb**, Viktoriaorange, Goldgelb als Safransurrogat Verwendung.

Das Viktoriagelb bildet ein gelb- oder zinnoberrotes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol mit orangegelber Farbe löslich ist. Die wässerige Lösung wird durch Zusatz von Salzsäure, unter Abscheidung von Dinitrokresol (schwach gelb gefärbten, bei 84° schmelzenden Nadeln) nahezu entfärbt. Äther nimmt aus der mit Salzsäure versetzten Farbstofflösung das Dinitrokresol mit sehr schwach gelblicher Farbe auf.

Die Salze des Dinitrokresols explodieren beim Erhitzen. Die Handelsware wird daher mit etwa 40 Proz. Salmiak versetzt, um dieselbe nichtexplodierbar zu machen. Das Viktoriagelb ist giftig.

Zum Nachweis von Viktoriagelb, bzw. zur Unterscheidung von Pikrinsäure in Mehlprodukten (Nudeln usw.) extrahiert man das zerkleinerte Untersuchungsobjekt mit Alkohol, verdampft das Filtrat und kostet zunächst den Verdampfungsrückstand. Bitterer Geschmack läßt Pikrinsäure vermuten. Hierauf erwärmt man den Rückstand einige Minuten mit einigen Gramm Salzsäure von 10 Proz., läßt dann erkalten und legt ein Körnchen Zink in die Flüssigkeit. Pikrinsäure wird durch Salzsäure sofort, Viktoriagelb erst nach einigen Minuten entfärbt. Bei Gegenwart von Pikrinsäure nimmt die mit Zink versetzte Flüssigkeit nach 1/2 bis 2 Stunden eine blaue, bei Gegenwart von Dinitrokresol eine hellblutrote Färbung an (H. Fleck). Die Anwendung von Vergleichsobjekten ist zu empfehlen.

Der gelbe Farbstoff der Eidotter, das Lutein, unterscheidet sich von vielen anderen gelben Farbstoffen, z. B. Viktoriagelb, Martiusgelb, Pikrinsäure, Buttergelb, dadurch, daß seine ätherische Lösung durch wässerige salpetrige Säure sofort entfärbt wird, während Viktoriagelb usw. hierbei nicht verändert werden (Th. Weyl). Das nach dem Verdunsten des Ätherauszuges des Eidotters verbleibende Lutein färbt sich mit Salpetersäure blau.

Bei Eigelb enthaltenden, längere Zeit aufbewahrten Backwaren sind diese Luteinreaktionen jedoch sehr unsicher. Für den qualitativen und quantitativen Nachweis von Eigelb in Nudeln usw. dürfte eine Bestimmung

des Lecithingehaltes (s. S. 707), unter Benutzung eines Vergleichsobjektes mit bekanntem Eidottergehalt, wohl noch mit die meisten Anhaltspunkte liefern. Auch die Jodzahl des durch Äther extrahierten Fettes ist von E. Spaeth zur Kennzeichnung des Eigelbs in Nudeln benutzt worden. Die Jodzahl des Eidotterfettes beträgt 72, die des Weizenmehlfettes 97,9 bis 101,5. Eine Jodzahl von über 98 würde somit die gänzliche Abwesenheit von Eigelb in der betreffenden Backware beweisen.

Zur Erkennung einer künstlichen Färbung von Nudeln usw. übergieße man 30 g des zermahlenen Untersuchungsmaterials in einem Kölbchen mit 50 ccm Alkohol von 25 Proz. und lasse das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur 6 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Bei künstlicher Färbung ist dann der Alkohol deutlich gelb gefärbt. Die Benutzung eines ungefärbten Vergleichsobjektes mit hohem Eigehalt ist zu empfehlen (K. Dannenberg).

Das durch Nitrieren des Orthokresols gebildete Dinitro-Orthokresol: $C^6H^2(NO^2)^2 \left\{ \begin{matrix} CH^3 \\ OH \end{matrix} \right.$, findet als Kaliumsalz unter der Bezeichnung **„Antinonnin“** zur Vertilgung der Nonnenraupe (gemischt mit Seife und Glycerin) Verwendung.

Durch Nitrieren von Metakresol wird ein bei 106° schmelzendes Trinitrokresol: $C^6H(NO^2)^3(CH^3).OH$, gebildet, dessen Ammoniumsalz unter der Bezeichnung „Ekrasit“ als Sprengmittel dient.

Als *Cresolum purum liquefactum* bezeichnet Nördlinger ein durch Wasser verflüssigtes Orthokresol: $C^6H^4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ CH^3 \end{matrix} \right. + H^2O$; farblose, neutral reagierende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, welche in der Kälte kristallisiert.

Trikresol, Enterol, ist ein aus Steinkohlenteer gewonnenes Gemisch von Ortho-, Meta- und Parakresol. Farblose, kreosotartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,042 bis 1,049 bei 20°, welche bei 195° siedet. Wasser löst 2,2 bis 2,55 Proz. Trikresol zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Kresamin ist ein Gemisch aus Trikresol und Äthylendiamin.

Rohes Kresol, Kresylsäure, Kresylol, *Cresolum crudum Pharm. germ.*, soll eine gelbliche bis gelbbraune, klare, brenzlich riechende, neutral reagierende Flüssigkeit sein. Dasselbe enthalte wenigstens 56 Proz. Metakresol. In viel Wasser ist dieses rohe Kresol bis auf wenige Flocken löslich, vollständig löslich dagegen in Alkohol und in Äther.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des rohen Kresols ergibt sich zunächst durch obige Eigenschaften. Werden 50 g rohes Kresol in einem etwa 75 ccm fassenden Siedekölbchen der Destillation unterworfen, so sollen zwischen 198 und 202° mindestens 46 g übergehen. Schüttelt man 10 ccm rohes Kresol in einem graduierten, 200 ccm fassenden Maßzylinder mit 50 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 50 ccm Wasser, so resultiere eine fast klare Lösung, die nach längerem Stehen nur wenige Flocken absetzt. Fügt man dieser Lösung alsdann 25 ccm roher Salzsäure und 10 g Kochsalz zu, so betrage die nach dem Umschütteln und darauf folgendem Stehenlassen sich abscheidende Kresolschicht mindestens 9 ccm.

0,5 ccm der auf obige Weise abgeschiedenen Kresole sollen, in 300 ccm Wasser gelöst, auf Zusatz von 0,5 ccm Eisenchloridlösung von 1,28 bis 1,282 spez. Gew., eine blauviolette Färbung zeigen.

Zur Bestimmung des Gehaltes an Metakresol erhitze man 10 g rohes Kresol in einem weithalsigen, etwa 1 Liter fassenden Kolben mit 30 g reiner Schwefelsäure mindestens eine Stunde lang im Wasserbade, lasse alsdann erkalten und füge der Masse unter vorsichtigem Umschwenken 90 ccm Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. zu. Nachdem die alsbald eintretende heftige Reaktion an einem gut ventilierten Orte beendet ist, lasse man den Kolbeninhalt noch $^1/_4$ Stunde stehen, gieße hierauf denselben in eine Porzellanschale, welche 40 ccm Wasser enthält, und spüle den Kolben noch mit 40 ccm Wasser nach. Nachdem die vereinigten Flüssigkeiten 2 bis 3 Stunden lang gestanden haben, zerkleinere man die Kristalle sorgfältig mit einem Pistill, bringe dieselben auf ein gewogenes Filter (in einem Saugapparat) und wasche mit 100 ccm Wasser in kleinen Anteilen, die man zuvor zum Ausspülen des Kolbens und der Schale benutzt hat, aus. Das auf diese Weise erhaltene Trinitrokresol werde alsdann zwei Stunden lang bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Die Menge desselben betrage mindestens 10 g; der Schmelzpunkt liege nicht unter 105° (Raschig).

Über die Bestimmung der Kresole im Harn s. S. 1075.

Lysol ist eine unter Anwendung von Wärme bereitete Auflösung von 1 Tl. Steinkohlenteerkresol in 1 Tl. neutraler Leinöl-Kaliseife. Klare, braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit von 1,0475 spez. Gew. bei 15°. Das Lysol ist klar mischbar mit der gleichen Menge Weingeist, Äther, Chloroform, Petroleumbenzin und Schwefelkohlenstoff. Mit der doppelten Menge Wasser geschüttelt, liefert es eine gallertartige Masse, welche sich auf weiteren Zusatz von Wasser zu einer stark schäumenden Flüssigkeit löst. Verdünnte Eisenchloridlösung (1 : 10) ruft in der wässerigen Lysollösung eine Trübung und vorübergehend eine blauviolette Färbung hervor; Salzsäure scheidet daraus eine braune, ölartige, kreosotähnlich riechende Flüssigkeit ab. Beim Aufbewahren an der Luft verdickt sich das Lysol allmählich zu einer braunen Masse.

Mit dem Lysol stimmen in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften im wesentlichen die folgenden Desinfektionsmittel überein: Die Kresolseifenlösung, *Liquor cresoli saponatus Pharm. germ.*; das Sapocarbol I; das Kresapol; das Kresol-Raschig; das Lysitol; das Lysolveol; das Lysopast; das Lykresol; das Kresaponat; das Phenolin; das Crelium usw.

Liquor cresoli saponatus, Kresolseifenlösung. 60 Tle. Leinöl werden in einem tarierten Kolben oder einer tiefen Porzellanschale im Wasserbade erwärmt und unter Umschwenken, bzw. Umrühren mit einer Lösung von 14 Tln. Kalihydrat von 85 Proz. in 30 Tln. Wasser, sowie 6 Tln. Alkohol versetzt. Nach vollständiger Verseifung werden alsdann 100 Tle. rohes Kresol (s. oben) zugefügt und wird das Gemisch hierauf bis zur vollständigen Klärung weiter erwärmt. Schließlich ist das Gewicht der erzielten Lösung auf 200 Tle. zu bringen.

Klare, gelbbraune, ölartige Flüssigkeit, welche nach Teerölen riecht und in Wasser, Weingeist, Glycerin und Petroleumäther klar löslich ist. Spez. Gew. 1,039 bis 1,042.

Prüfung. Fügt man 2 bis 3 Tropfen Kresolseifenlösung zu 5 bis 6 ccm reiner Chlornatriumlösung von 1 Proz., so bleibe die Lösung klar oder zeige doch nur eine schwache Opaleszenz: Kohlenwasserstoffe, Harzseife.

Zur Bestimmung des Kresolgehaltes werden 100 ccm *Liquor cresoli saponatus* in einem etwa 300 ccm fassenden Siedekolben mit eingesenktem Thermometer (s. I. anorg. Tl., S. 26) bei vorsichtig gesteigerter Temperatur der Destillation unterworfen; es betrage der wässerige Teil des Destillates

nicht mehr als 15 ccm, der ölige, bis 205° überdestillierende Teil desselben nicht weniger als 48 ccm. Die Destillation ist, um eine Zersetzung der Seife zu vermeiden, nur so weit fortzusetzen, bis eine Entwickelung von weißen Dämpfen beginnt. Die wässerige Lösung (1 : 100) dieses öligen Destillates wird nach dem Filtrieren durch Eisenchloridlösung blauviolett gefärbt.

Die Gehaltsbestimmung läßt sich auch derartig ausführen, daß man 20 g *Liquor cresoli saponatus* in einem Kolben mit 60 ccm Wasser verdünnt, die Lösung mit etwas Dimethylamidoazobenzollösung versetzt und verdünnte Schwefelsäure bis zur starken Rotfärbung zufügt. Hierauf wird das Gemisch mit Wasserdampf (s. S. 256), unter Anwendung eines Kühlers, so lange destilliert, bis das anfänglich milchig-trübe Destillat klar übergeht. Alsdann wird die Kühlung eingestellt und die Destillation fortgesetzt, bis aus dem Kühlrohr Wasserdampf auszutreten beginnt. Hierauf ist unter erneuter Kühlung die Destillation noch 5 Minuten fortzusetzen. Das gesamte Destillat ist alsdann mit 20 g Chlornatrium zu versetzen und mit 80 g Äther auszuschütteln. Die durch einen Scheidetrichter getrennte klare Ätherschicht werde hierauf in einem genau gewogenen Kölbchen durch Destillation von Äther befreit, das restierende Kresol noch 40 Minuten lang in dem aufrecht stehenden Kölbchen bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen. Das Gewicht des isolierten Kresols betrage möglichst annähernd 10 g.

Das auf die eine oder die andere Art aus dem *Liquor cresoli saponatus* gewonnene Kresol entspreche in seinen Eigenschaften denen des rohen Kresols (s. oben).

Saprol wird ein Desinfektionsmittel genannt, welches aus einem Gemisch hoch siedender Kohlenwasserstoffe mit Rohkresolen (25 bis 40 Proz.) besteht. Dasselbe bildet eine dunkelbraune, in Wasser nur teilweise lösliche Flüssigkeit von 0,987 spez. Gew.

Desinfektol ist ein Gemisch von Teerkohlenwasserstoffen mit Rohkresolen, welches durch Harzseife- und Alkalizusatz wasserlöslich gemacht wird. Dunkelbraunes Liquidum, welches sich in Wasser zu einer milchigtrüben Flüssigkeit löst.

Solveol besteht aus einer Lösung von Rohkresol (25 Proz.) in einer konzentrierten wässerigen Auflösung von kresotinsaurem Natrium. Bräunliche, neutral reagierende, mit Wasser klar mischbare Flüssigkeit (v. Heyden).

Kresin ist eine braune, in Wasser klar und mit neutraler Reaktion lösliche Flüssigkeit, welche 25 Proz. Rohkresole enthält, die durch eine konzentrierte wässerige Lösung von kresoxylessigsaurem Natrium: $CH^3 . C^6H^4 . O . CH^2—CO . ONa$, wasserlöslich gemacht sind.

Solutol enthält Rohkresole, welche durch Zusatz von Kresolnatriumlösung wasserlöslich gemacht sind. Dunkelbraune, in Wasser mit stark alkalischer Reaktion klar lösliche Flüssigkeit, die in 100 ccm 60 g Kresol enthält, wovon ein Viertel frei, drei Viertel an Natrium ($C^6H^4 . CH^3 . ONa$) gebunden sind (v. Heyden).

Creolin (Cresolin, Sanatol). Unter diesem Namen werden von Artmann und von Pearson kresolhaltige Antiseptica in den Handel gebracht.

Das Artmannsche Creolin soll aus den zwischen 180 bis 220° siedenden Anteilen des schweren Steinkohlenteeröles durch Behandlung mit wenig konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Aussalzen dieser Flüssigkeit mit Kochsalz dargestellt werden. Das hierdurch ausgeschiedene Liquidum wird alsdann mit Natronlauge neutralisiert. Braune, teerartig riechende, dickliche Flüssigkeit von 1,027 bis 1,045 spez. Gew., welche mit der gleichen Menge Alkohol, Äther und Petroleumbenzin klar

mischbar ist. Mit Wasser geschüttelt, liefert es eine grauweiße, schwach alkalische Emulsion, welche sich auch nach längerer Zeit nicht klärt. Letztere Eigenschaft dürfte vielleicht auf die Gegenwart des kresolsulfosauren Natriums zurückzuführen sein, welches, im Verein mit anderen Stoffen (Sulfonen?), die in dem Creolin enthaltenen Phenole und Kohlenwasserstoffe, beim Schütteln mit Wasser, in emulsionsartiger Verteilung erhält. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Emulsion eine braune, teerartig riechende Flüssigkeit ab.

Die Eigenschaften und die Zusammensetzung dieses Creolins haben häufig gewechselt. Nach R. Otto enthielt 1888 das Artmannsche Creolin etwa 47 Proz. Phenole (Kresole usw.) und etwa 50 Proz. Kohlenwasserstoffe, andere Untersucher fanden wesentlich weniger Phenole.

Das Pearsonsche (Jeyessche) Creolin, welches aus einem Gemisch von Rohkresolen, Harzseife und Kohlenwasserstoffen besteht, verhält sich gegen Wasser usw. ähnlich wie das Artmannsche Creolin. Dasselbe bildet eine klare, braune Flüssigkeit von 1,069 spez. Gew. Nach Pfrenger (1890) enthält es 12,7 Proz. Phenole (Kresole usw.), 44,9 Proz. Kohlenwasserstoffe und 32,4 Proz. Harze.

Anytol und Kresosolvin sind dem Creolin-Artmann ähnliche Kresolpräparate. Als Anytol und Anytin werden jedoch auch ichthyolähnliche Präparate bezeichnet.

Der Kresolkalk wird aus Rohkresol in ähnlicher Weise bereitet, wie der Carbolkalk aus roher Carbolsäure. Beide Desinfektionsmittel enthalten im wesentlichen die gleichen Bestandteile.

Trijodkresol: $C^6HJ^3\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, Trijodmetakresol, **Losophan**, ist gegen Hautkrankheiten arzneilich empfohlen (Saalfeld). Dasselbe entsteht durch Einwirkung von Jod, bei Gegenwart von Alkali, auf Metakresol, bzw. auf die daraus dargestellte Oxytoluylsäure (s. dort). Farblose, bei 121,5° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform sind. Bei 60° wird Losophan auch von fetten Ölen leicht aufgelöst. Konzentrierte Natronlauge verwandelt es in ein grünlich-schwarzes, amorphes Pulver.

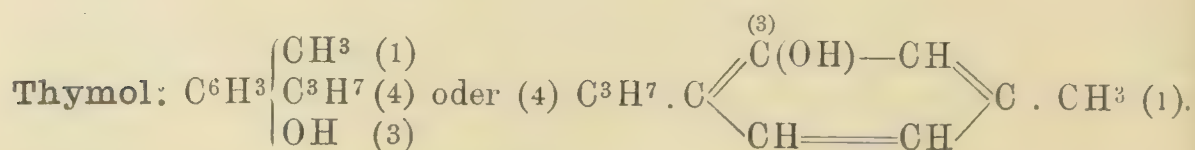
Benzoyl-Parakresol: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\O.C^7H^5O\end{cases}$, *p-Kresolum benzoicum*, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf eine alkalische Lösung von Parakresol und Umkristallisieren der sich ausscheidenden Verbindung aus Alkohol darstellbar, wird als Antisepticum arzneilich empfohlen. Farblose, bei 70 bis 71° schmelzende Kristalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther und in Chloroform sind.

Salicyl-Metakresol, Kresalol, s. Salole.

Phenole: $C^8H^9.OH$. Dimethylphenole: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$ (**Xylenole**), sind im Steinkohlen- und im Buchenholzteer enthalten. Sie entstehen künstlich in sechs Isomeren, teils durch Schmelzen der Xylolsulfosäuren mit Kalihydrat, teils aus den Xylidinen durch Überführung in die Diazoverbindungen (s. S. 1057). Äthylphenole: $C^6H^4(C^2H^5).OH$, Phlorole, finden sich im Buchenholzteer (s. Kreosot). Ortho-Äthylphenol (1, 2) wird als eine bei 204° siedende Flüssigkeit durch trockene Destillation von phloretinsaurem Baryum, sowie durch Destillation von 1 Tl. Ammoniakgummi mit 10 Tln. Zinkstaub erhalten. Zusammengesetzte Äther eines Phlorols sind auch in dem ätherischen Öle der Arnikawurzel enthalten (Siegl). Meta-Äthylphenol (1, 3) siedet bei 214°; Para-Äthylphenol (1, 4) schmilzt bei 45° und siedet bei 215°.

Phenole: $C^9H^{11}.OH$, zu denen die Mesitole: $C^6H^2(CH^3)^3(OH)$, und Pseudocumenole: $C^6H^2(CH^3)^3(OH)$, zählen, sind in zahlreichen Isomeren bekannt.

Phenole: $C^{10}H^{13}.OH$, sind ebenfalls in mehreren Isomeren bekannt, von denen zwei, welche als Methylisopropylphenole oder Cymophenole aufzufassen sind, nämlich das Thymol und das Carvacrol, besonderes Interesse beanspruchen.



Molekulargewicht: 150 (*150,1 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 79,95; H: 9,39; O: 10,66.)

Syn.: *Thymolum, Acidum thymicum*, Thymiansäure, Thymiancampher, Methyl-Isopropylphenol, Cymophenol.

Geschichtliches. Der Thymiancampher war bereits gegen die Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Die Bezeichnung Thymol ist jedoch erst von Lallemand, welcher sich mit der Untersuchung des Thymianöls eingehend beschäftigte (1853), eingeführt worden.

Das Thymol findet sich (20 bis 50 Proz.) neben Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Thymen: $C^{10}H^{16}$, in dem ätherischen Öle von *Thymus vulgaris*, (Doveri, Lallemand), ferner (50 bis 60 Proz.) im ätherischen Öle der nordamerikanischen Labiate *Monarda punctata* (Arppe), der japanischen Labiate *Mosula japonica* (42 Proz., Shimoyama), der Früchte der indischen Umbellifere *Ptychotis ajowan* (Haines, Stenhouse, 50 bis 60 Proz.), in dem ätherischen Öle von *Origanum floribundum* und *Origanum cinereum* (Battandier, 25 Proz.), sowie in kleiner Menge in dem ätherischen Öle der Früchte von *Schinus mollis* (Spica) und, wie es scheint, neben Carvacrol, auch in *Thymus serpyllum* (Jahns, Febve). Der phenolartige Bestandteil (44 Proz.) des ätherischen Öles der nordamerikanischen Labiate *Cunila mariana* scheint ebenfalls aus Thymol zu bestehen.

Synthetisch wird das Thymol aus Nitrocuminaldehyd: $C^6H^3(NO^2)(C^3H^7).CH:O$, gewonnen, und zwar durch Überführung desselben in das Chlorid $C^6H^3(NO^2)C^3H^7.CHCl^2$, Reduktion des letzteren durch Zink und Salzsäure zu Cymidin: $C^6H^3(NH^2)(C^3H^7).CH^3$, und Zersetzen der hieraus dargestellten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser (Widman). Auch aus Dibrommenthon: $C^{10}H^{16}Br^2O$ (s. dort), wird durch 5 Minuten langes Kochen mit Chinolin Thymol gebildet (Beckmann); das gleiche ist der Fall beim Erhitzen von Dibromdiosphenol mit starker Salzsäure auf 150 bis 180° (Semmler).

Darstellung. Um das Thymol aus den betreffenden ätherischen Ölen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit etwa einem gleichen Volumen erwärmter Natronlauge vom spez. Gew. 1,330, verdünnt die Mischung nach einigen Stunden mit der zwei- bis dreifachen Menge heißen Wassers, trennt die ausgeschiedenen Kohlenwasserstoffe usw. von der wässerigen Lösung des Thymolnatriums und zerlegt letzteres durch Salzsäure. Das als ölige Flüssigkeit ausgeschiedene Thymol wird alsdann abgehoben, entwässert, rektifiziert

und schließlich an einem kühlen Orte, nachdem ein Thymolkristall zugefügt ist, der Kristallisation überlassen.

Eigenschaften. Das Thymol bildet große, farblose, hexagonale Kristalle von 1,028 spez. Gew. Die Thymolkristalle sinken daher in Wasser unter. Erwärmt man jedoch auf 50 bis 55°, so schwimmt das geschmolzene Thymol, infolge starker Ausdehnung, auf dem Wasser. Das gleiche ist der Fall, wenn das geschmolzene Thymol mit dem Wasser auf 20° abgekühlt wird, solange dasselbe noch flüssig bleibt. Bringt man dann das gewöhnlich längere Zeit flüssig bleibende Thymol durch Einstreuen einer Spur festen Thymols zum Erstarren, so sinkt das feste Thymol, sobald es von dem Wasser genügend benetzt ist, wieder in demselben unter. Das Thymol schmilzt bei 50 bis 51° und siedet bei 230°. Schon bei 100° verdampft es jedoch ziemlich schnell, ebenso destilliert es leicht mit den Wasserdämpfen über. Nach dem Schmelzen oder Destillieren bleibt das Thymol häufig längere Zeit flüssig. Es besitzt einen angenehm thymianartigen Geruch und einen aromatischen, etwas brennenden Geschmack. In Wasser ist das Thymol nur sehr wenig (1 : 1200) löslich, dagegen wird es von Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, sowie von Natronlauge leicht gelöst.

Die alkoholische Lösung des Thymols reagiert neutral und ist optisch inaktiv; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Bromwasser ruft in wässeriger Thymollösung nur eine milchige Trübung und keine kristallinische Fällung hervor.

Wird Thymol mit äquivalenten Mengen von Chloralhydrat, Chloralalkoholat, Phenol, Campher, Borneol oder Menthol zusammengebracht, so tritt Verflüssigung des Gemisches ein. Butylchloralhydrat übt keine verflüssigende Wirkung aus.

Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Thymol, namentlich bei Gegenwart einer Spur Rohrzucker, allmählich rotviolett; bei mäßiger Wärme (50 bis 60°) führt sie es in Thymolsulfosäuren: $C^{10}H^{12}(OH)SO^{3}H$, über (Lallemand). Verdünnt man alsdann mit der zehnfachen Menge Wasser, neutralisiert die Mischung mit Bleiweiß, so nimmt das Filtrat auf Zusatz von Eisenchlorid eine schön violette Färbung an. Die Lösung des Thymols in Eisessig wird auf Zusatz eines gleichen Volums konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen rotviolett gefärbt (Hammarsten, Rolbert). Löst man einen kleinen Kristall Thymol in etwa 1 ccm Eisessig, fügt 5 bis 6 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einen Tropfen Salpetersäure von 25 Proz. derartig zu, daß sie sich am Boden des Reagenzglases ansammeln, so bildet sich eine schön blaugrüne Schicht; beim Umschwenken nimmt die ganze Flüssigkeit die gleiche Färbung an. Im durchfallenden Lichte erscheint letztere Flüssigkeit rötlich, im auffallenden blaugrün (Eykman).

Fügt man zur erwärmten Lösung eines Kriställchens Thymol in nicht zu verdünnter Kalilauge einige Tropfen Chloroform, so tritt

beim Schütteln eine intensive Violettfärbung der Mischung ein (Störmer).

Wie bereits erwähnt, wird das Thymol durch Schwefelsäure in Thymolsulfosäuren: $C^{10}H^{12}(OH).SO^3H$, übergeführt. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure bei niedriger Temperatur statt, so wird nur α-Thymolsulfosäure gebildet, welche in farblosen, 1 Mol. H^2O enthaltenden, leicht löslichen, bei 91 bis 92° schmelzenden, rhombischen Tafeln kristallisiert. Findet die Einwirkung der Schwefelsäure in der Wärme statt, so werden neben α-Thymolsulfosäure auch die damit isomeren β- und γ-Thymolsulfosäuren gebildet. Die α-Thymolsulfosäure liefert bei der Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure das in gelben, bei 45,5° schmelzenden, durchdringend riechenden Nadeln kristallisierende Thymoïl oder Thymochinon: $C^6H^2O^2\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.$. Das Thymochinon entsteht auch durch direkte Oxydation von Thymol mit Braunstein und Schwefelsäure. Durch Behandlung mit schwefliger Säure geht das Thymochinon in das farblose, bei 139,5° schmelzende Thymohydrochinon: $C^6H^2(OH)^2\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.$, über. Der Dimethyläther desselben: $C^6H^2(O.CH^3)^2\left\{\begin{matrix}C^3H^7\\CH^3\end{matrix}\right.$, bildet einen Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Arnicawurzel. Phosphorpentasulfid verwandelt das Thymol in Cymol und in flüssiges, bei 235° siedendes Thiothymol: $C^{10}H^{13}.SH$. Wird Thymolnatrium: $C^{10}H^{13}.ONa$, in einem Strome von Kohlensäureanhydrid erhitzt, so geht es in das Natriumsalz der in langen, bei 120° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Thymotinsäure: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über. Eisenchlorid färbt die Lösung letzterer Säure blau. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht das Thymol in das mit Nitrosothymol isomere Thymochinonoxim über, welches in farblosen, bei 160° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thymochinon, Thymochinonoxim: $C^{10}H^{12}O:N.OH$.

Werden 15 g Thymol in 50 g Natronlauge von 10 Proz. und 100 ccm Wasser gelöst und die Lösung mit 8,5 g Formaldehydlösung von 40 Proz. versetzt, so scheidet sich nach eintägigem Stehen bei der Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure (unter Eiskühlung) ein Kristallbrei von Thymolalkohol: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\left\{\begin{matrix}OH\\CH^2.OH\end{matrix}\right.$, aus. Farblose, bei 120 bis 121° schmelzende Nadeln (aus Benzol), deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid gelbgrün gefärbt wird (Manasse).

Anwendung. Das Thymol findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften sowohl zum internen Gebrauch, als auch in der Chirurgie Verwendung.

Prüfung. Das Thymol bilde vollkommen farblose, bei 50 bis 51° schmelzende, vollkommen flüchtige Kristalle, die sich in Alkohol und Äther, sowie in erwärmter Natronlauge klar auflösen. Die wässerige Thymollösung reagiere neutral und werde durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt; Bromwasser trübe dieselbe nur milchig.

Die maßanalytische Bestimmung des Thymols kann nach Messinger und Vortmann, entsprechend der des Phenols, mit Jod in alkalischer Lösung (s. S. 1074) zur Ausführung gelangen. 508 Gewtle. Jod entsprechen hierbei 150 Gewtln. Thymol. Zur Ermittelung des Thymolgehaltes in ätherischen Ölen genügt meist das zur Bestimmung des Phenolgehaltes in der rohen Carbolsäure (s. S. 1072 und 1092) angewendete Verfahren.

Thymol-Quecksilber: $[(C^{10}H^{13}.O)^2Hg + HgO]$ (?), wird als ein violettgrüner, leicht zersetzlicher Niederschlag erhalten beim Zusammenbringen von Thymolnatriumlösung mit Mercurinitratlösung.

Thymol-Quecksilberacetat: $\left[\begin{matrix} CH^3\text{–}CO.O \\ C^{10}H^{13}.O \end{matrix}\right\} Hg + (CH^3\text{–}CO.O)^2 Hg \Big]$ (?), bildet farblose Prismen oder ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Von siedendem Alkohol und von Ätzalkalien wird es leichter gelöst. Bei der Aufbewahrung, besonders im Lichte, nimmt es rötliche Farbe und Thymolgeruch an. Zur Darstellung dieses arzneilich empfohlenen Präparates trägt man in eine warme, mit Essigsäure angesäuerte Mercuriacetatlösung unter Umschütteln so lange Thymolnatriumlösung ein, als der entstehende Niederschlag sich noch wieder auflöst, und läßt alsdann die Flüssigkeit erkalten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Kristalle lassen sich durch Abpressen und Umkristallisieren aus verdünnter Natronlauge reinigen. Auch durch Vermischen einer warmen, mit Essigsäure angesäuerten Mercuriacetatlösung in absolutem Alkohol mit einer warmen, alkoholischen Thymollösung läßt sich dieses Präparat, in welchem das Quecksilber anscheinend substituierend am Benzolkern eingetreten ist, darstellen (E. Merck).

Monojodthymol soll nach Kalle u. Co. erhalten werden durch Eintragen einer Lösung von 127 g Jod und 127 g Jodkalium in 400 g Wasser in eine Lösung von 75 g Thymol in 60 g Natronlauge von 35 Proz. und 1000 g Wasser. Die Reaktionsmasse soll alsdann abgekühlt, durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Monojodthymol abfiltriert und ausgewaschen werden. Durch Umkristallisieren des getrockneten Produktes aus Ligroin soll dann Monojodthymol vom Schmelzpunkte 68 bis 69° resultieren.

Dithymoldijodid: $\begin{matrix} C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \\ | \\ C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)OJ \end{matrix}$, **Aristol**, Annidalin, wird als Ersatz des Jodoforms empfohlen. Zur Darstellung desselben trägt man in eine Lösung von 5 Tln. Thymol und 1,2 Tln. Ätznatron in 10 Tln. Wasser allmählich eine Lösung von 6 Tln. Jod und 9 Tln. Jodkalium in 10 Tln. Wasser ein, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser aus und trocknet ihn bei mäßiger Wärme. Gelbes oder gelbbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. In Äther, Chloroform und fetten Ölen ist das Aristol leicht löslich (Bayer u. Co.).

Isobutylkresoljodid: $\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)(C^4H^9)O \\ C^6H^3(CH^3)(C^4H^9)O \end{matrix}\!>\!JH$ (?), **Europhen**, wird in analoger Weise wie das Aristol aus Isobutyl-Kresol dargestellt. Gelbes, wenig beständiges Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in fetten Ölen ist (Bayer u. Co.).

Thymacetin: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\left\{\begin{matrix} O.C^2H^5 \\ NH.C^2H^3O \end{matrix}\right.$, entspricht in seiner Darstellungsweise der des Phenacetins (s. S. 1083). Weißes kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver (Hofmann).

Thymoform: $\begin{matrix} C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)O \\ C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)O \end{matrix}\!>\!CH^2$, wird von Henning ein Kondensationsprodukt von Thymol und Formaldehyd genannt. Gelbes, schwach thymolartig riechendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Olivenöl ist. Das daraus dargestellte Jodthymoform ist ein gelbes Pulver.

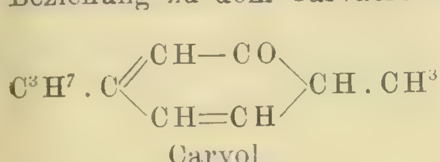
Thymolcarbonat: $\begin{matrix}C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)O\\C^6H^3(CH^3)(C^3H^7)O\end{matrix}>CO$, Thymotal, wird entsprechend dem Guajacolcarbonat (s. S. 1006) dargestellt. Weiße, kristallinische, bei 49° schmelzende Masse (v. Heyden).

Rechts-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (d-Carvon). Das mit dem Thymol isomere, jedoch nicht den Charakter eines Phenols, vielmehr den eines Ketons tragende Carvol bildet den sauerstoffhaltigen Bestandteil des ätherischen Kümmelöles, des Öles von *Carum carvi* (bis 50 Proz.), und kann daraus durch wiederholte Fraktionierung des über 200° siedenden Anteiles gewonnen werden (Völckel). Es findet sich ferner zu etwa 30 Proz. in dem ätherischen Öle des Dillsamens, *Anethum graveolens* (Nietzki). Das d-Carvol bildet eine farblose, kümmelartig riechende, bei 224 bis 225° siedende, rechtsdrehende ($[\alpha]_D = +62°$) Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,960 bei 18°. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Carvol eine gelbliche Färbung und eine etwas weniger dünnflüssige Konsistenz an. Das spez. Gew. beträgt alsdann 0,970. Mit Alkohol verdünnt, wird altes Carvol durch Eisenchlorid rötlich-violett gefärbt; frisches Carvol erleidet hierdurch keine Färbung. Mit Schwefelwasserstoff verbindet sich das d-Carvol zu Schwefelwasserstoff-Carvol: $(C^{10}H^{14}O)^2H^2S$, welches in farblosen, geruchlosen, seideglänzenden, bei 187° schmelzenden Nadeln kristallisiert, die in kaltem Alkohol (1 : 140) und Äther schwer löslich, leicht löslich in Benzol (1 : 10) und in Chloroform (1 : 4) sind. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man Carvol oder Kümmelöl, welches von dem größten Teile des unter 200° siedenden Carvens befreit ist, in etwa der Hälfte Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff sättigt und diese alsdann mit $^1/_{10}$ starken Ammoniaks versetzt. Die beim Stehen sich bildende Kristallmasse ist nach dem Abtropfen und Auswaschen mit wenig kaltem Alkohol aus heißem Alkohol oder Chloroform umzukristallisieren. Durch alkoholische Natronlauge wird diese Verbindung zerlegt, indem Schwefelnatrium und Carvol, welches nach dem Verdünnen mit Wasser abgeschieden wird, entsteht: Reindarstellung von Carvol —. Bei längerer Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Schwefelwasserstoff-Carvol, welches in wenig Alkohol fein verteilt ist, entsteht, besonders bei Gegenwart von Ammoniak, eine amorphe, in Alkohol unlösliche, in Äther lösliche Verbindung $(C^{10}H^{13}.SH)^2H^2S$.

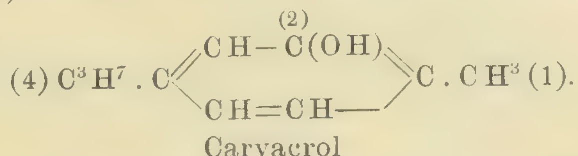
Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das d-Carvol in d-Dihydrocarveol: $C^{10}H^{17}.OH$, einen sekundären, bei 224° siedenden Alkohol, über. Durch weitere Reduktion resultiert hieraus das bei 220° siedende, dickflüssige Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$, Carvomenthol. Kaliumpermanganat führt das d-Carvol bei gewöhnlicher Temperatur in Oxyterpenylsäure: $C^8H^{12}O^3$, über; farblose, bei 190 bis 192° schmelzende Nadeln. Mit HCl und HBr vereinigt sich das Carvol bei 0° zu leicht zersetzbarem Carvolhydrochlorid: $C^{10}H^{14}O.HCl$, bzw. Carvolhydrobromid: $C^{10}H^{14}O.HBr$. Wird letztere Verbindung bei 0° mit alkoholischer Kalilauge behandelt, so geht sie in das mit dem Carvol isomere, optisch inaktive Eucarvol über; pfefferminzartig riechende, bei 210 bis 215° siedende Flüssigkeit von 0,952 spez. Gew. bei 20°, die bei einstündigem Kochen in Carvacrol (s. unten) übergeht. Das Eucarvol besitzt noch den Charakter eines Ketons.

Mit Hydroxylamin verbindet sich das d-Carvol zu dem bei 72° schmelzenden, rechtsdrehenden Carvoxim: $C^{10}H^{14}N.OH$. Dieselbe Verbindung läßt sich auch aus l-Limonen (s. dort) gewinnen. Konzentrierte Schwefelsäure führt das Carvoxim bei gewöhnlicher Temperatur in Amidothymol: $C^{10}H^{12}(NH^2).OH$, über; farblose, bei 173 bis 174° schmelzende Blättchen.

Mit Phenylhydrazin liefert das d-Carvol die kristallisierbare, bei 106° schmelzende Verbindung $C^{10}H^{14}:N—NH.C^6H^5$. Das Carvol steht in naher Beziehung zu dem Carvacrol (s. unten).



Carvol



Carvacrol

Links-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (l-Carvon) findet sich (etwa 30 Proz.) in dem ätherischen Öle der Krauseminze, *Mentha viridis* und *M. crispa* (Gladstone), sowie in dem Kuromojiöl, dem ätherischen Öle des Holzes von *Lindera sericea*, einer japanischen Laurinee (Kwasnik). Das Links-Carvol entspricht in seinem Verhalten, bis auf das Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = -62^0$, vollständig dem Rechts-Carvol. Die Derivate des l-Carvols lenken, soweit sie optisch aktiv sind, den polarisierten Lichtstrahl ebenso weit in entgegengesetzter Richtung ab, wie die des d-Carvols. Auch mit Schwefelwasserstoff geht das l-Carvol eine Verbindung ein. Das l-Carvoxim: $C^{10}H^{14}N.OH$, schmilzt bei 72°. Letztere Verbindung läßt sich auch aus d-Limonen (s. dort) gewinnen.

Inaktives Carvol (d-, l-Carvon), entsteht durch Vermischen gleicher Teile d- und l-Carvol, sowie durch Oxydation des Carveolmethyläthers (s. Limonen). Das inaktive Carvoxim: $C^{10}H^{14}N.OH$, welches auch aus Dipenten (s. dort) erhalten werden kann, schmilzt bei 93°.

Über das Carveol und das Caron s. Terpene.

Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$ (Oxycymol, β-Cymophenol), entsteht durch molekulare Umlagerung des d- und l-Carvols, beim drei- bis vierstündigen Kochen desselben mit $^1/_{10}$ glasiger Phosphorsäure (Völckel) oder Ameisensäure (Klages). Glatter erfolgt die Umwandlung, wenn 50 Tle. Carvolhydrochlorid (s. oben) mit 1 Tl. $ZnCl^2$ und 20 Tln. Eisessig $^1/_4$ Stunde (Reychler) oder Eucarvol (s. oben) eine Stunde (Baeyer) lang gekocht werden. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Cymolsulfosäure mit Kalihydrat (Pott, Jacobsen) und beim Erhitzen von Camphor (s. dort) mit $^1/_5$ seines Gewichts Jod (Kekulé, Fleischer). Auch beim Kochen von Thujon mit Eisenchlorid und verdünnter Essigsäure wird Carvacrol gebildet (Wallach).

Das Carvacrol findet sich in den ätherischen Ölen von *Origanum hirtum* und anderen Origanumarten, von *Satureja hortensis* und von *S. montana*, in den spanischen (50 bis 60 Proz.) und in einigen deutschen und französischen Thymianölen (neben Thymol) (Jahns, Gildemeister), in dem ätherischen Öle der nordamerikanischen Labiate *Pycnanthemum lanceolatum* (Correll), sowie auch in dem Öle von *Thymus serpyllum* (Jahns), *Th. virginicus*, *Mentha crispa*, *Schinus mollis* (Gildemeister), *Monarda fistulosa* und *M. citriodora* (Brandel), des Holzes von *Thuja articulata* (Grimal) usw.

Das Carvacrol bildet ein dickes, bei — 20° erstarrendes, bei 0,5° schmelzendes und bei 235° siedendes Öl von 0,983 spez. Gew. bei 15°. Mit Schwefelwasserstoff geht es ebensowenig wie das Thymol eine Verbindung ein. Es ist optisch inaktiv. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Konzentrierte Schwefelsäure führt das Carvacrol in eine Sulfosäure über, die bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure Thymochinon liefert. Beim Erhitzen seiner Natriumverbindung im Kohlensäurestrome wird das Natriumsalz der Carvacrotinsäure: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\begin{smallmatrix}OH\\CO.OH\end{smallmatrix}$, welche isomer mit der Thymotinsäure (s. S. 1098) ist, gebildet. Die Carvacrotinsäure bildet lange,

bei 136° schmelzende Nadeln, deren Lösung mit Eisenchlorid eine blauviolette Färbung geben.

Zur Kennzeichnung des Carvacrols erwärmt man dasselbe mit dem gleichen Gewicht Carbanil (s. S. 1051) und wenig $AlCl^3$, und kristallisiert die hierbei entstandene Verbindung $C^{10}H^{13}.O.CO.NH.C^6H^5$ aus Ligroin um; farblose, bei 140° schmelzende Nadeln.

Carvacroljodid: $C^{10}H^{13}.OJ$, Jodocrol, wird entsprechend dem Aristol (s. S. 1099) dargestellt. Gelbbraunes, bei 50° erweichendes, bei 90° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist.

II. Zweiatomige Phenole.

$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$C^6H^3(CH^3) \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$	$C^6H^2(CH^3)^2 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$
Brenzcatechin	Orcin	Betaorcin
Resorcin	Homobrenzcatechin	Hydrophloron.
Hydrochinon		

Die zweiatomigen Phenole finden sich zum Teil fertig gebildet im Pflanzenreich vor. Einige davon entstehen beim Schmelzen von Harzen mit Kalihydrat, sowie bei der Zersetzung gewisser Flechtensäuren. Künstlich werden sie erzeugt beim Schmelzen der Monohalogensubstitutionsprodukte oder der Sulfosäuren einatomiger Phenole, sowie der Disulfosäuren oder der Halogenmonosulfosäuren des Benzols und seiner Homologen mit Kalihydrat. So liefern z. B. die Verbindungen



$$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ Cl \end{cases}, \quad C^6H^4 \begin{cases} OH \\ SO^3H \end{cases}, \quad C^6H^4 \begin{cases} SO^3H \\ SO^3H \end{cases} \text{ und } C^6H^4 \begin{cases} Cl \\ SO^3H \end{cases}$$

beim Schmelzen mit Kalihydrat sämtlich Dioxybenzol: $C^6H^4(OH)^2$.

Bei diesen Schmelzprozessen entstehen jedoch nicht immer die den Ausgangsmaterialien entsprechenden zweiatomigen Phenole. da häufig hierbei eine molekulare Umlagerung stattfindet. So liefert z. B. die Ortho-, Meta- und Para-Brombenzolsulfosäure: $C^6H^4Br.SO^3H$, beim Schmelzen mit Kalihydrat nur Resorcin, d. h. Metadioxybenzol: $C^6H^4(OH)^2$ (1, 3).

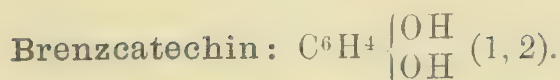
Die zweiatomigen Phenole können auch durch Diazotierung (s. S. 1057) der Amidoverbindungen der einatomigen Phenole, sowie durch Destillation der aromatischen Dioxysäuren mit Ätzkalk erhalten werden.

Die der Parareihe angehörenden zweiatomigen Phenole liefern bei der Oxydation die um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Chinone, z. B.:



$$\underset{\text{Hydrochinon}}{C^6H^4(OH)^2} + O = H^2O + \underset{\text{Chinon.}}{C^6H^4O^2}$$

Mit Eisenchlorid liefern die zweiatomigen Phenole der Orthoreihe meist grüne, die der Metareihe meist violette Färbungen. Die zweiatomigen Phenole der Parareihe werden durch Eisenchlorid nur vorübergehend gefärbt, da sie hierdurch in Chinone, bzw. Chinhydrone verwandelt werden.



Brenzcatechin: $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ (1, 2).

Syn.: Orthodioxybenzol, Pyrocatechin, Pyrocatechusäure, Oxyphensäure.

Das Brenzcatechin findet sich in geringer Menge in den grünen Blättern des wilden Weines, *Ampelopsis hederacea* (Gorup-Besanez), in den gelben Rübenblättern, im Rohzucker (v. Lippmann), in dem Extrakt verschiedener Gummibäume, in verschiedenen Kinosorten (Flückiger), im Steinkohlenteer (Börnstein), im Destillat bituminöser Schiefer, im Holzteer und im rohen Holzessig (nach Buchner 0,1 bis 0,2 Proz.). Als Brenzcatechinschwefelsäure: $C^6H^4 \begin{cases} O \,.\, SO^3H \\ OH \end{cases}$, kommt es im pathologischen Harn und im Pferdeharn (neben freiem Brenzcatechin) vor (Baumann).

Das Brenzcatechin entsteht bei der trockenen Destillation des Catechu, des Kino, der Protocatechusäure, der Moringerbsäure, der Kaffeegerbsäure, sowie verschiedener anderer eisengrünender Gerbsäuren (s. dort). Es wird ferner gebildet durch Einwirkung von schmelzendem Ätzkali auf Braunkohle und auf Harze, wie z. B. Benzoë, Guajakharz usw.; beim Erhitzen von Cellulose mit Wasser auf 200°; beim Erhitzen von Guajacol: $C^6H^4 \begin{cases} O \,.\, CH^3 \\ OH \end{cases}$, mit Jodwasserstoffsäure auf 200°; beim vorsichtigen Schmelzen von Orthojodphenol: $C^6H^4(OH)J$, oder von Orthophenolsulfosäure: $C^6H^4(OH)SO^3H$, mit Kalihydrat usw. Kleine Mengen von Brenzcatechin werden auch bei der Oxydation des Phenols mit H^2O^2, sowie des Benzols mit H^2O^2, bei Gegenwart von Ferrosulfat, gebildet.

Zur Darstellung des Brenzcatechins erhitzt man in einer geräumigen Retorte gepulvertes Catechu oder Kino rasch über ihren Schmelzpunkt und verdichtet die Dämpfe in einer gut gekühlten Vorlage. Beim Verdunstenlassen der resultierenden braunen Flüssigkeit bei 25 bis 30° scheiden sich allmählich Kristalle aus, welche durch Pressen zwischen Fließpapier und darauf folgende Sublimation zu reinigen sind (Zwenger, Wagner).

In größerer Menge läßt sich das Brenzcatechin durch Einleiten von Jodwasserstoff in Guajacol, den von 200 bis 205° siedenden Anteil des Buchenteerkreosots, welches man in einer Retorte im Ölbade auf 200° erhitzt, darstellen. Die Einwirkung des Jodwasserstoffs ist so lange fortzusetzen, als noch Jodmethyl entweicht, der Rückstand ist alsdann durch Rektifikation zu reinigen, bzw. das rektifizierte Brenzcatechin aus Benzol umzukristallisieren (Baeyer).

Das Brenzcatechin sublimiert in weißen, glänzenden, bitter schmeckenden, schwach riechenden, rhombischen Blättchen. Aus Lösungsmitteln kristallisiert es in kurzen, säulenförmigen Kristallen. Es schmilzt bei 104° und siedet bei 245°. In Wasser, Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; durch Zusatz von wenig Natriumcarbonat oder Ammoniak oder von Natriumacetat geht die Färbung in Violett über. Die Lösungen in Kalilauge oder Ammoniak färben sich an der Luft zunächst grün, dann braun und schließlich schwarz. Bleiacetat erzeugt in der wässerigen Brenzcatechinlösung einen weißen Niederschlag: $C^6H^4O^2Pb$. Die Lösungen edler Metalle werden schon in der Kälte, alkalische Kupferlösung jedoch erst in der Siedehitze durch Brenzcatechin reduziert. Durch Einwirkung von Brom entsteht Tetrabrombrenzcatechin: $C^6Br^4(OH)^2$, in braunen, bei 187° schmelzenden Nadeln. Acetylchlorid erzeugt das in Wasser unlösliche, kristallisierbare Diacetylbrenzcatechin: $C^6H^4(O \,.\, C^2H^3O)^2$.

Methylenbrenzcatechin: $CH^2<^O_O>C^6H^4$, aus Dinatriumbrenzcatechin und Methylenjodid dargestellt, bildet eine farblose, bei 185 bis 187° siedende Flüssigkeit.

Brenzcatechin-Essigsäure: $C^6H^4 \begin{cases} O.CH^2—CO.OH \\ OH \end{cases}$, **Guacetin, Guajacetin,** Phenoxacetsäure, entsteht durch Einwirkung von 1 Mol. Monochloressigsäure auf 1 Mol. Brenzcatechin bei Gegenwart von Ätzkali oder Kaliumcarbonat (Majert). Farblose, bei 131° schmelzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Als Natriumsalz arzneilich empfohlen.

Brenzcatechin-Monomethyläther: $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ OH \end{cases}$, **Guajacol,** findet sich im Buchenholzteer und macht einen Hauptbestandteil des daraus gewonnenen Kreosots (s. dort) aus. Aus letzterem wird es durch wiederholte fraktionierte Destillation gewonnen, wobei schließlich die zwischen 200 und 205° übergehenden Anteile gesondert werden. Dieses Liquidum wird alsdann unter 0° abgekühlt und, nach Zusatz eines Kriställchens festen Guajacols, der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind hierauf bei niedriger Temperatur abzupressen und nötigenfalls noch aus Petroleumäther umzukristallisieren. Guajacol entsteht ferner bei der trockenen Destillation des Guajakharzes, sowie synthetisch beim Erhitzen gleicher Moleküle Brenzcatechin, Kalihydrat und methylschwefelsauren Kaliums in einem geschlossenen Gefäß auf 170 bis 180°, oder durch Erhitzen einer Lösung von 23 Tln. Natrium, 110 Tln. Brenzcatechin und 142 Tln. Jodmethyl in Methylalkohol am Rückflußkühler, Lösen des von Methylalkohol befreiten Rückstandes in Natronlauge, Zerlegen der filtrierten Lösung mit Salzsäure und Kristallisierenlassen des zuvor rektifizierten Guajacols unter 0°.

Zur technischen Darstellung des Guajacols wird Ortho-Nitrophenol (s. S. 1078) zunächst in das bei 218° siedende Ortho-Anisidin: $C^6H^4 \begin{cases} O.CH^3 \\ NH^2 \end{cases}$ (s. S. 1082), übergeführt. Das Ortho-Anisidin wird alsdann diazotiert, die Lösung der Diazoverbindung hierauf in konzentrierter Schwefelsäure, die viel Natriumsulfat enthält, eingetragen und das Gemisch auf 135 bis 150° erhitzt, wodurch das Guajacol mit den Wasserdämpfen überdestilliert (Kalle u. Co.).

Das reine Guajacol bildet farblose, rhomboedrische, bei 33° schmelzende Kristalle von aromatischem Geruch. Es siedet bei 205°. Einmal geschmolzen, bleibt es lange Zeit flüssig. Das spez. Gew. des flüssigen Guajacols beträgt bei 15° 1,143. In Wasser ist es 1 : 50 löslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure usw. Die alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch etwas mehr Eisenchlorid smaragdgrün gefärbt. Mit den Alkali- und den alkalischen Erdmetallen liefert das Guajacol salzartige, wenig beständige Verbindungen.

Das Guajacol findet als Antisepticum arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergibt sich durch die Farbe, den Geruch, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt, das spezifische Gewicht, die Löslichkeit in Wasser 1 : 50 mit neutraler Reaktion und die vollständige Flüchtigkeit. Konzentrierte reine Schwefelsäure färbe es bei gewöhnlicher Temperatur nicht.

Die quantitative Bestimmung des Guajacols in Pillen oder Kapseln geschieht in derselben Weise wie die des Kreosots (s. dort).

Der Brenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^4(OCH^3)^2$, **Veratrol,** bildet sich beim Erhitzen von Veratrumsäure mit Ätzbaryt, sowie durch Einwirkung von Jodmethyl auf Guajacolkalium. Er ist ein farbloses, aromatisch

riechendes, bei 205° siedendes Öl vom spez. Gew. 1,086 bei 15°, welches beim Abkühlen kristallinisch erstarrt.

Brenzcatechin-Monoäthyläther: $C^6H^4\begin{cases}OC^2H^5\\OH\end{cases}$, **Ajacol, Guäthol,** kommt im schwedischen Nadelholzteer vor (Ström); entsprechend dem Guajacol dargestellt, bildet er eine ölige, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit. Schmelzp. 26 bis 28°, Siedep. 215°.

Guajacol-Äthylenäther: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O.CH^3 & CH^3.O\\O\text{---}C^2H^4\text{---}O\end{matrix}\right\}C^6H^4$, Äthylen-Guajacol, durch Erhitzen von Guajacolnatrium mit Äthylenbromid erhalten, kristallisiert in farblosen, bei 138 bis 139° schmelzenden Nadeln, die schwer in Wasser löslich sind (Merck).

Phospho-Guajacol, Phosphatol: $P[O.C^6H^4(O.CH^3)]^3$, nennt Balland ein Einwirkungsprodukt von PCl^3 auf Guajacolnatrium in alkoholischer Lösung. Weißes, kristallinisches, 92,2 Proz. Guajacol enthaltendes Pulver, welches ziemlich leicht in Wasser löslich ist.

Guajacolkakodylat, Cacodyliacol, scheint nur ein Gemisch äquivalenter Mengen von Guajacol und Kakodylsäure zu sein; weiße, kristallinische, sehr giftige Masse. Gegen Tuberkulose empfohlen.

Acetyl-Guajacol: $C^6H^4(OH)O.C^2H^3O$, **Eucol,** durch Kochen von Guajacol mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen Schwefelsäure darstellbar, ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit. Acetyl-Jodguajacol: $C^6H^3J(OH)O.C^2H^3O$, wird durch Einwirkung von Jod, bei Gegenwart von HgO und Essigsäureanhydrid auf Acetyl-Guajacol, welches in CCl^4 gelöst ist, gebildet. Kristalle vom Schmelzp. 74°. Durch Behandeln mit Natronlauge und Fällen der Lösung mit Salzsäure geht es in Jod-Guajacol: $C^6H^3J(OH)O.CH^3$ (4, 6, 1), über. Nadelförmige, bei 88° schmelzende, in Wasser lösliche Kristalle, als **Guajodol** arzneilich empfohlen (Tassilly, Leroide).

Guajaform, Geoform, soll eine Verbindung von Formaldehyd und Guajacol sein; gelbes Pulver.

Acetoguajacol: $C^6H^3\begin{cases}OH & (1)\\O.CH^3 & (2)\\CO\text{---}CH^3 & (4)\end{cases}$, **Acetovanillon,** entsteht in geringer Menge bei der Oxydation des Acetyleugenols und bei der trockenen Destillation eines Gemisches von vanillinsaurem und essigsaurem Calcium. Auch bei sechsstündigem Kochen von Scoparin mit Kalilauge von 6 Proz. wird dasselbe gebildet (Goldschmiedt, Hemmelmayr). Dasselbe ist der Fall beim Erhitzen von Guajacol mit Eisessig, $ZnCl^2$ und $AlCl^3$ auf 140 bis 150° (Otto). Lange, farblose, bei 115° schmelzende Nadeln, ohne Zersetzung destillierend. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem Wasser und in Alkohol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

Das Acetoguajacol ist identisch mit dem Apocynin, dem wichtigsten Bestandteil des kanadischen Hanfs, *Apocynum cannabinum* (Finnemore).

Valeryl-Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^5H^9O\end{cases}$, **Geosot,** ist eine ölige, bei 245 bis 265° siedende Flüssigkeit von 1,037 spez. Gew. (Grawitz).

Benzoyl-Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^7H^5O\end{cases}$, **Benzosol,** *Guajacolum benzoïcum,* wird durch zweistündige Einwirkung äquivalenter Mengen von Benzoylchlorid auf Guajacol (oder Guajacolkalium) bei gewöhnlicher Temperatur und darauffolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade erhalten. Das Reak-

tionsprodukt ist hierauf mit Wasser zu waschen und schließlich aus siedendem Alkohol umzukristallisieren. Farb-, geruch- und geschmacklose, bei 59⁰ schmelzende kleine Kristalle, welche fast unlöslich in Wasser sind (Höchster Farbwerke). Benzoyl-Jodguajacol: $C^6H^3J(OH)O.C^7H^5O$, schmilzt bei 80 bis 81⁰.

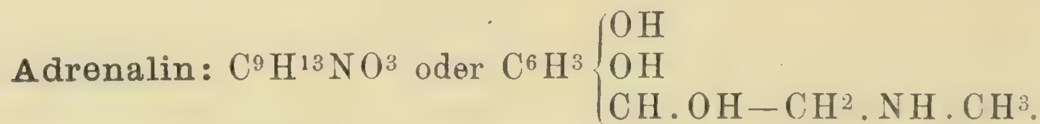
Cinnamyl-Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^9H^7O\end{cases}$, **Styracol,** *Guajacolum cinnamylicum*, entsprechend dem Benzoyl-Guajacol, unter Anwendung von Cinnamylchlorid, dargestellt, bildet lange, farblose, bei 130⁰ schmelzende Nadeln, welche nahezu unlöslich in Wasser sind (Knoll).

Salicyl-Guajacol, Guajacolsalol, siehe Salole.

Guajacolcarbonat: $CO\genfrac{}{}{0pt}{}{<O.C^6H^4.OCH^3}{<O.C^6H^4.OCH^3}$, **Duotal,** *Guajacolum carbonicum*, entsteht durch Einleiten von $COCl^2$ in eine konzentrierte Lösung von Guajacolnatrium. Das Reaktionsprodukt wird mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Weiße, geruch- und geschmacklose, neutral reagierende, kleine Kristalle, welche bei 86 bis 90⁰ schmelzen. In Wasser ist das Guajacolcarbonat unlöslich (v. Heyden).

Obige Guajacoläther sind arzneilich empfohlen. Das gleiche gilt von dem Glycerinäther: $C^6H^4\begin{cases}O.CH^3\\O.C^3H^7O^2\end{cases}$, **Guajamar,** Oreson, Oresol, durch Erhitzen von Brenzcatechin mit wasserfreiem Glycerin erhalten; weißes, kristallinisches, bei 75⁰ schmelzendes, in 20 Tln. Wasser lösliches Pulver.

Das Calciumsalz und das Kaliumsalz der Ortho-Guajacolsulfosäure: $C^6H^3(O.CH^3)(OH)SO^3H$, das Guajacyl und das Thiocol, bilden weiße, in Wasser leicht lösliche Pulver. Die hierzu erforderliche Ortho-Guajacolsulfosäure soll durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Guajacol bei 70 bis 80⁰ erhalten werden. Über die weitere Behandlung siehe Resorcinsulfosäure S. 1110.



Adrenalin: $C^9H^{13}NO^3$ oder $C^6H^3\begin{cases}OH\\OH\\CH.OH-CH^2.NH.CH^3\end{cases}$.

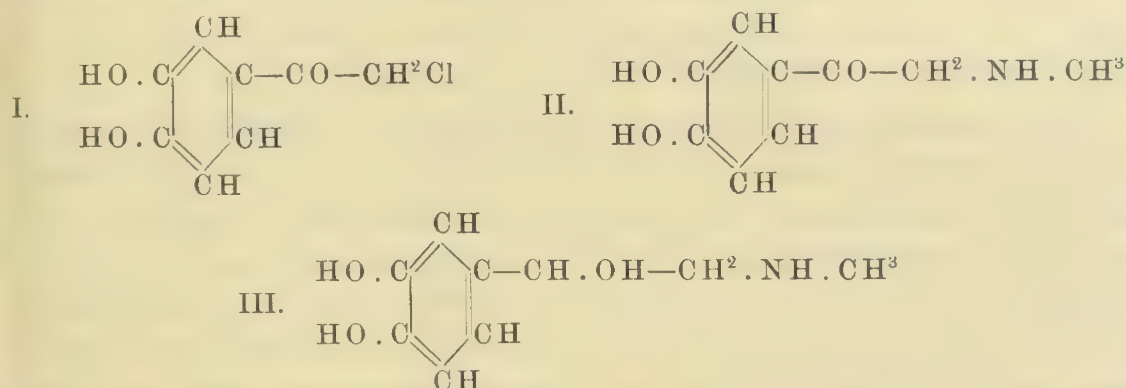
Syn.: Suprarenin, Epinephrin, Sphygmogenin, Brenzcatechin-Äthanolmethylamin.

Das Adrenalin ist die blutdrucksteigernde Substanz der Nebennieren. Dasselbe ist in kristallinischer Form zuerst 1901 von Takamine und von Aldrich erhalten. Mit dessen Untersuchung beschäftigten sich weiter Abel, Fürth, Pauly und Friedmann; die Synthese desselben erfolgte durch Stolz und Flächer (1906—1908).

Darstellung. a) Die frischen, zerkleinerten Nebennieren des Ochsen werden mit angesäuertem Wasser, unter Zusatz von etwas Zinkstaub wiederholt ausgekocht und die filtrierten Auszüge im Vakuum bei etwa 50⁰ in einem Kohlensäurestrom eingeengt. Der Rückstand wird hierauf mit einem mehrfachen Volum Methylalkohol vermischt und das Gemisch dann noch mit neutraler Bleiacetatlösung so lange versetzt, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von diesen Ausscheidungen abfiltrierte Flüssigkeit wird hierauf durch H^2S von Blei befreit, nach dem Filtrieren im Vakuum in einem Kohlensäurestrom stark eingeengt und der Rückstand mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Die hierdurch erhaltene kristallinische Ausscheidung ist alsdann nach dem Absetzen auf einem Saugfilter zu sammeln, mit Wasser, Alkohol und Äther gut auszuwaschen und im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen. Die weitere Reinigung des auf diese Weise er-

haltenen hellbraunen Pulvers erfolgt durch wiederholtes Lösen in verdünnter Salzsäure, erneutes Fällen mit Ammoniak und Auswaschen des Niederschlags mit Wasser (Fürth).

b) Chloracetobrenzcatechin (I), durch Erhitzen von Brenzcatechin mit Monochloressigsäure und $POCl^3$ im Wasserbade darstellbar, wird durch wässerige Methylaminlösung von 40 Proz. unter sorgfältiger Abkühlung in Methylamidoacetobrenzcatechin (II) verwandelt, welches sich als kristallinischer Niederschlag ausscheidet, und letzteres hierauf durch Reduktion in inaktives Adrenalin (III) übergeführt:



Das inaktive Adrenalin bildet ein weißes, kristallinisches, gegen 230° sich zersetzendes Pulver, welches in dem chemischen und physiologischen Verhalten dem naturellen Adrenalin sehr ähnlich ist. Durch Überführung in das saure weinsaure Salz läßt sich die inaktive Base in l- und d-Adrenalintartrat spalten, Salze, aus denen das l- und d-Adrenalin durch Ammoniak abgeschieden werden kann (Stolz, Flächer). Das auf diese Weise erhaltene l-Adrenalin ist mit dem naturellen Adrenalin identisch.

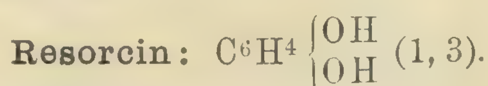
Eigenschaften. Das l-Adrenalin bildet kleine, weiße Nädelchen, die sich bei 212° zersetzen. Dasselbe ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas leichter löslich in heißem Wasser. Diese Lösungen reagieren alkalisch; an der Luft nehmen sie eine rötliche Färbung an. In Alkohol und in Äther ist das Adrenalin unlöslich. Linksdrehend: in schwach salzsaurer Lösung $[\alpha]_D = -51{,}4^0$. In verdünnten Säuren und in verdünnter Kali- oder Natronlauge (nicht dagegen in Ammoniak) ist es leicht löslich. Die verdünnte, schwach saure wässerige Lösung des Adrenalins gibt mit wenig Eisenchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak in Karminrot übergeht. Auf ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt das Adrenalin reduzierend ein.

Wird eine sehr stark verdünnte Adrenalinlösung mit dem gleichen Volum einer $^1/_{1000}$-Normalkaliumbijodatlösung und einigen Tropfen verdünnter Phosphorsäure bis zum beginnenden Sieden erwärmt, so tritt eine schön rosenrote Färbung auf; nach S. Fraenkel und R. Allers noch in einer Verdünnung von 1 : 300000.

Arterenol wird das durch Reduktion von Amidoacetobrenzcatechin darstellbare Brenzcatechinäthanolamid: $(OH)^2C^6H^3—CH.OH—CH^2.NH^2$, bezeichnet; Schmelzp. 191°. Das Hydrochlorid desselben bildet ein weißes, in Wasser leicht lösliches, bei 141° schmelzendes Kristallmehl. Gegen Eisenchloridlösung verhält es sich ähnlich wie Adrenalin.

Homorenon: $(OH)^2C^6H^3—CO—CH^2.NH.C^2H^5$, durch Einwirkung von Äthylamin auf Chloracetobrenzcatechin (s. oben) erhalten, soll als Hydrochlorid eine schwache Adrenalinwirkung ausüben. Das Hydrochlorid bildet kleine, farblose, gegen 260° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Guajasanol: $C^6H^4 \begin{cases} O.CH^3 \\ O.CO—CH^2.N(C^2H^5)^2, HCl \end{cases}$, durch Einwirkung von Diäthylamin auf Chloracetylguajacol: $C^6H^4(O.CH^3)O.CO—CH^2Cl$, darstellbar; weiße, bei 184° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Prismen. Als Antisepticum und Anaestheticum empfohlen.



Resorcin: $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ OH \end{cases}$ (1, 3).

Molekulargewicht: 110 (*110,05 O = 16*).

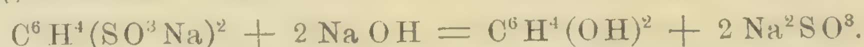
(In 100 Teilen, C: 65,42; H: 5,50; O: 29,08.)

Syn.: Metadioxybenzol, *Resorcinum.*

Das Resorcin wird gebildet beim Schmelzen von Ammoniakgummi, Sagapenum-, Galbanum-, Asa foetida-, Acaroidharz, Umbelliferon usw. mit Kalihydrat (Hlasiwetz, Barth 1864), sowie beim Schmelzen von Metachlorphenol, Metaphenolsulfosäure, Metabenzoldisulfosäure und von verschiedenen anderen, auch nicht der Metareihe angehörenden Disubstitutionsprodukten des Benzols mit Kalihydrat. Auch bei der trockenen Destillation von Brasilin oder von Brasilienholzextrakt wird es in beträchtlicher Menge gebildet.

Zur Darstellung des Resorcins im kleinen schmelze man Ammoniak- oder Galbanumharz, welches durch Lösen in Alkohol und Ausfällen der filtrierten Lösung mit Wasser von den darin enthaltenen gummiartigen Substanzen befreit ist, mit der $2^1/_2$- bis 3fachen Menge Kalihydrat so lange in einem Silbertiegel, bis die Masse homogen geworden ist. Nach dem Erkalten löse man die Schmelze in Wasser, säure die filtrierte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttele sie alsdann mit Äther aus. Der nach dem Verdunsten des Ätherauszuges verbleibende Rückstand ist durch direkte Destillation, wobei die bei 270 bis 280° übergehenden Anteile zu sondern sind, zu reinigen. Auch durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol oder durch Sublimation kann das Resorcin gereinigt und in lockere Kristalle verwandelt werden.

Technisch wird das Resorcin gewonnen durch mehrstündiges Schmelzen der Benzoldisulfosäuren, welche durch Erhitzen von 1 Tl. Benzol und 2 Tln. Schwefelsäure von 1,840 spez. Gew. auf etwa 270° oder durch Vermischen von 9 Tln. rauchender Schwefelsäure mit 2,4 Tln. Benzol und gelindes Erwärmen gebildet werden, mit Natronhydrat. Die Benzoldisulfosäuren werden zu diesem Zweck zunächst durch Sättigung des mit Wasser verdünnten Reaktionsproduktes mit Kalkmilch in das Calciumsalz übergeführt, die Lösung der letzteren mit Na^2CO^3 umgesetzt, die hierdurch gebildeten Natriumsalze zur Trockne verdampft und der Rückstand mit der $2^1/_2$fachen Menge Ätznatron in gußeisernen Kesseln bei 270° 8 bis 9 Stunden lang geschmolzen:



$$C^6H^4(SO^3Na)^2 + 2\,NaOH = C^6H^4(OH)^2 + 2\,Na^2SO^3.$$

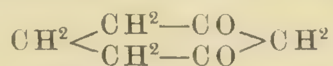
Aus dieser Schmelze wird alsdann das Resorcin nach dem Ansäuern mit Salzsäure durch Äther extrahiert und, wie oben erörtert, gereinigt.

Eigenschaften. Das Resorcin kristallisiert in farblosen Tafeln oder Prismen, welche sich in weniger als dem gleichen Gewicht Wasser, sowie leicht auch in Alkohol und Äther, kaum jedoch in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, schwer in Benzol lösen. Es reagiert neutral, besitzt einen kratzenden, süßlichen Geschmack und einen

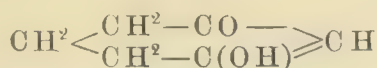
sehr schwachen, eigenartigen Geruch. Bei der Aufbewahrung an der Luft und im Licht nimmt es allmählich eine rötliche Farbe an. Es schmilzt im ganz trockenen und reinen Zustande bei 118°, weniger rein bei 111 bis 112°; es siedet bei 276°, verflüchtigt sich jedoch schon bei viel niedrigerer Temperatur. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett; Bleiacetat verursacht keine Fällung; Silberlösung wird nur in der Wärme reduziert. Durch Bleiessig wird Resorcinlösung gefällt. Durch Einwirkung von starker, kalter Salpetersäure wird das Resorcin in Trinitroresorcin: $C^6H(NO^2)^3(OH)^2$ (Styphninsäure, Oxypikrinsäure), verwandelt, die in gelben, bei 168° (Gorter) schmelzenden, hexagonalen Prismen kristallisiert. Diese, der Pikrinsäure ähnliche Säure entsteht auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf viele Gummiharze, Pflanzenextrakte, wie z. B.: *Galbanum*, *Ammoniacum*, *Asa foetida*, *Sagapenum*, Gelbholz-, Sandelholz-, Fernambukextrakt. Die Darstellung der Styphninsäure aus Resorcin entspricht der der Pikrinsäure aus Phenol (s. dort). Die Styphninsäure trägt den Charakter einer zweibasischen Säure; ihre Salze verpuffen beim Erhitzen, ähnlich wie die Pikrate.

Bromwasser fällt aus wässeriger Resorcinlösung Tribromresorcin: $C^6HBr^3(OH)^2$, welches aus heißem Wasser in farblosen, bei 111° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das Monoacetylresorcin: $C^6H^4(OH)O.C^2H^3O$, **Euresol**, bildet ein dickflüssiges, honiggelbes Liquidum; das Diacetylresorcin: $C^6H^4(O.C^2H^3O)^2$, ist eine bei 278° siedende Flüssigkeit. Der Resorcinmethyläther: $C^6H^4(OH)(OCH^3)$, siedet bei 243°, der Resorcindimethyläther: $C^6H^4(O.CH^3)^2$, bei 214°.

Wird Resorcin in siedender wässeriger Lösung, unter Einleiten von CO^2, mit Natriumamalgam behandelt, so geht es in Dihydroresorcin: $C^6H^8O^2$, über. Farblose, bei 104 bis 106° schmelzende Prismen von saurer Reaktion, welche in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Äther schwer löslich sind. Eisenchlorid färbt die Lösung des Dihydroresorcins rotviolett. Dasselbe zeigt die Erscheinung der Tautomerie (s. S. 64), indem es den Charakter eines Diketons und eines Ketonalkohols zeigt:



Diketohexamethylen



Oxy-Keto-Hydrobenzol.

Mit Hydroxylamin liefert das Dihydroresorcin ein Dioxim: $C^6H^8(N.OH)^2 + 2H^2O$, andererseits zersetzt es Alkali- und Erdalkalicarbonate unter CO^2-Entwickelung.

Erkennung. Überschichtet man eine mit Ammoniakflüssigkeit bis zur Klärung versetzte Chlorzinklösung mit einer ätherischen Resorcinlösung, so tritt an der Berührungsfläche eine gelbe, rasch in Grün und nach einiger Zeit in ein sehr beständiges Blau übergehende Zone auf; nach Carobbio noch bei 0,01 bis 0,001 g und weniger Resorcin.

Um kleine Mengen von Resorcin nachzuweisen, kann man auch eine ätherische Lösung (1 : 80) mit einigen Tropfen Salpetersäure (von 1,25 spez. Gew.), die mit Salpetrigsäureanhydrid gesättigt ist (auf 1 g Resorcin 10 bis 11 Tropfen), versetzen, das Gemisch dann 24 Stunden stehen lassen, das ausgeschiedene Resorufin sammeln und es in

wässerigem Ammoniak lösen, wodurch die kleinsten Mengen dieser Verbindung mit blauvioletter Farbe gelöst werden (Weselsky).

Erhitzt man ferner eine geringe Menge von Resorcin mit überschüssigem Phtalsäureanhydrid einige Minuten lang bis nahe zum Sieden, so entsteht eine gelbrote Schmelze, die beim Lösen in verdünnter Natronlauge intensiv grüne Fluoreszenz zeigt (Fluoresceïn) — Baeyer —.

Erwärmt man eine ammoniakalische Resorcinlösung mit sehr wenig Wasserstoffsuperoxyd, so entsteht eine grüne Färbung, die beim Kochen in wenigen Minuten tief blau wird (Wurster). Über das Verhalten des Resorcins zu Chloroform usw. siehe S. 170.

Erwärmt man ein Kriställchen Resorcin mit der doppelten Menge Weinsäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so tritt eine intensiv karminrote Färbung auf (s. S. 583). Wird an Stelle der Weinsäure Citronensäure angewendet, so tritt vorübergehend eine blauviolette, bei weiterem gelinden Erwärmen jedoch verblassende Färbung auf. Verdünnt man alsdann letzteres Reaktionsprodukt mit etwa 20 ccm einer Mischung aus 2 Tln. Alkohol und 1 Tl. Wasser und übersättigt die Lösung mit Ammoniak, so tritt eine intensiv chininblaue Fluoreszenz ein (Hewitt).

Anwendung. Das Resorcin findet wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Chirurgie Verwendung. In noch weit ausgedehnterem Maße dient es zur Herstellung von Farbstoffen.

Prüfung. Die Reinheit des Resorcins ergibt sich durch die weiße Farbe, den Schmelzpunkt, die vollständige Flüchtigkeit (0,1 g), die Löslichkeit in einer gleichen Menge Wasser, sowie durch die Farb- und Geruchlosigkeit und die neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion letzterer Lösung.

Resorcinol wird als amorphes, braunes, nach Jod riechendes Pulver erhalten beim Erwärmen gleicher Teile Resorcin und Jodoform. Eucalyptoresorcin, durch Erwärmen äquivalenter Mengen von Resorcin und Eucalyptol, und Umkristallisieren der hierbei resultierenden kristallinischen Masse aus Alkohol dargestellt, bildet ein weißes, kristallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist.

Resorcin-Quecksilberacetat, in ähnlicher Weise wie das Thymolquecksilberacetat (s. S. 1099) bereitet, bildet ein gelbes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver, welches 68,9 Proz. Quecksilber enthält (E. Merck).

Thioresorcin: $C^6H^4O^2S^2$ (?), soll durch Erhitzen von Resorcin mit Schwefel oder mit Chlorschwefel: S^2Cl^2, dargestellt werden. Gelblichweißes, in Wasser unlösliches Pulver. Gegen Hautkrankheiten empfohlen. Dijodthioresorcin: $C^6H^2J^2O^2S^2$ (?), ist ein amorphes, in Wasser unlösliches, braunes Pulver.

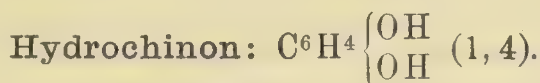
Dijodresorcinsulfosaures Kalium: $C^6HJ^2(OH)^2.SO^3K$, **Picrol**, wird als Antisepticum empfohlen (Darzens, Dubois). 110 Tle. Resorcin werden zur Darstellung der Resorcinsulfosäure mit 100 Tln. Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. einige Tage stehen gelassen, die Lösung wird dann mit Wasser verdünnt, mit $BaCO^3$ gesättigt und das Filtrat mit K^2SO^4 (88 Tln.) umgesetzt. Auf die genügend eingedampfte Lösung des so ge-

bildeten resorcinsulfosauren Kaliums: $C^6H^3(OH)^2.SO^3K$, läßt man hierauf Jodsäure und alkoholische Jodlösung (auf 5 Mol. $C^6H^3(OH)^2.SO^3K$ 2 Mol. HJO^3 und 8 Atome J) einwirken und verdunstet die farblose Flüssigkeit im Vakuum. Weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver von stark bitterem Geschmack, welches sich in Wasser 1 : 5 mit saurer Reaktion auflöst. Auch in Alkohol, Äther und Kollodium ist das Picrol löslich.

Lakmoid (Resorcinblau). Unter dieser Bezeichnung ist ein Resorcinfarbstoff als Indikator für alkalimetrische Bestimmungen empfohlen. Die Lösung des Lakmoids in verdünntem Alkohol (1 : 100) zeigt in ihrem Verhalten gegen Basen und Säuren große Ähnlichkeit mit Lackmuslösung.

Zur Darstellung des Lakmoids erhitzt man in einem Kolben ein Gemisch von 100 Tln. Resorcin, 5 Tln. Natriumnitrit und 5 Tln. Wasser allmählich im Ölbad auf 110°. Bei letzterer Temperatur erfolgt eine lebhafte Reaktion und nimmt der Kolbeninhalt rasch eine rote Färbung an. Ist die Einwirkung wieder ruhiger geworden, so erhitzt man von neuem, ohne hierbei jedoch 115 bis 120° zu überschreiten, bis die Masse blaue Farbe angenommen und die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hat. Hierauf verdünnt man mit etwas Wasser, versetzt die tiefblaue Lösung mit einer entsprechenden Menge Salzsäure, sammelt den Niederschlag nach dem Erkalten, wäscht ihn mit wenig Wasser aus und trocknet ihn im Dampfbad (Traub).

Das Lakmoid bildet rotbraune, glänzende, amorphe Massen, die sich leicht in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in reinem Wasser und Äther, gar nicht in Benzol und Chloroform lösen. Die Lösungen des Lakmoids sind rot gefärbt, werden jedoch durch eine Spur Alkali sofort blau gefärbt.

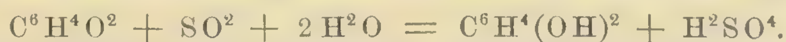


Hydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$ (1, 4).

Syn.: Paradioxybenzol.

Das Hydrochinon findet sich in dem Zuckerbusch, *Protea mellifera*, einem südafrikanischen Strauch (O. Hesse), sowie in den Blattknospen des Birnbaums (Rivière, Bailbache). Dasselbe wird gebildet bei der trockenen Destillation der Chinasäure und beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung mit Bleisuperoxyd (Wöhler, Hesse). Es entsteht ferner bei der Spaltung des Arbutins mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Fermente (neben Methylhydrochinon) — Kawalier, Strecker —; bei der Reduktion von Chinon mit schwefliger Säure; bei der Oxydation des Anilins mittels Chromsäure; beim Erhitzen von Paraphenylendiamin mit Salzsäure von 10 Proz. auf 180° (J. Meyer); bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Phenol in alkalischer Lösung; beim vorsichtigen Schmelzen von Parajodphenol mit Kalihydrat usw.

Um Hydrochinon darzustellen, suspendiert man Chinon (s. unten) fein in Wasser und leitet Schwefligsäureanhydrid bis zur Entfärbung ein:



$$C^6H^4O^2 + SO^2 + 2H^2O = C^6H^4(OH)^2 + H^2SO^4.$$

Hierauf dampft man die farblose Flüssigkeit bei mäßiger Temperatur zur Kristallisation ein oder entzieht derselben das gebildete Hydrochinon durch Äther (Wöhler).

Zur Darstellung des Hydrochinons aus Anilin wird in ein gut abgekühltes Gemisch aus 1 Tl. Anilin, 25 Tln. Wasser und 8 Tln. konzentrierter Schwefelsäure, unter häufigem Umschütteln, fein gepulvertes Kaliumdichromat (3 Tle.) oder besser eine konzentrierte Lösung von Natriumdichromat (etwa 3 Tle.)

in kleinen Mengen eingetragen, bis der anfänglich entstehende dunkle Niederschlag sich zu einer trüben, braunen Flüssigkeit wieder gelöst hat. Hierauf leitet man Schwefligsäureanhydrid bis zur Sättigung in die Flüssigkeit und schüttelt dieselbe nach dem Filtrieren mit Äther aus. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der Rückstand aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure und Tierkohle, umkristallisiert (Nietzki).

Das Hydrochinon ist dimorph; es kristallisiert aus Lösungen in farblosen, hexagonalen, süß schmeckenden Prismen, welche in Wasser (1:17), leichter in Alkohol und Äther löslich sind. In kaltem Benzol ist Hydrochinon sehr schwer löslich. Durch Sublimation resultiert es in glänzenden, monoklinen Blättchen. Es schmilzt bei 169° und siedet bei 285°. Bleiacetat fällt wässerige Hydrochinonlösung nicht; Ammoniak färbt sie rotbraun; Eisenchlorid verursacht in geringer Menge zunächst eine grünliche, von Chinhydron herrührende Färbung, die auf weiteren Zusatz, infolge einer Bildung von Chinon, verschwindet. Oxydierende Stoffe führen das Hydrochinon in Chinon über. Mit Chinon verbindet es sich direkt zu Chinhydron: $C^{12}H^{10}O^{4}$, welches sich beim Vermischen der beiderseitigen wässerigen Lösungen in glänzenden, schwarzgrünen, bei 171° schmelzenden Nadeln oder Blättchen abscheidet. Das Hydrochinon reduziert Silbernitratlösung beim Erwärmen; Fehlingsche Kupferlösung wird schon in der Kälte reduziert. Das Hydrochinon verbindet sich mit Schwefelwasserstoff, Schwefligsäureanhydrid, Ameisensäure, Blausäure, Aceton, Anilin usw. zu leicht zersetzbaren Verbindungen.

Das Hydrochinon findet seiner antiseptischen Eigenschaften wegen eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Prüfung auf Reinheit entspricht der des Recorcins.

Methylhydrochinon: $C^{6}H^{4}(OH)O.CH^{3}$, entsteht neben Hydrochinon bei der Spaltung des Arbutins mit verdünnten Säuren, sowie durch Erhitzen von Hydrochinon mit KOH und $CH^{3}J$ (je 1 Mol.) und etwas Methylalkohol auf 110°. Tafelförmige, bei 53° schmelzende Kristalle; Siedep. 245°. Dimethylhydrochinon: $C^{6}H^{4}(O.CH^{3})^{2}$, schmilzt bei 56° und siedet bei 212°. Äthylhydrochinon: $C^{6}H^{4}(OH)O.C^{2}H^{5}$, findet sich in geringer Menge im Sternanisöl (Oswald); dünne, glänzende, bei 66° schmelzende Blättchen; Siedep. 247°. Diäthylhydrochinon: $C^{6}H^{4}(O.C^{2}H^{5})^{2}$, bildet dünne, bei 72° schmelzende Blätter.

Chinon: $C^{6}H^{4}O^{2}$ [1]) (Benzochinon), soll von *Julus terrestris*, einem Tausendfüßler, beim Reizen als Hautsekret abgeschieden werden (Béhal, Phisalix). Dasselbe wird gebildet bei der Oxydation von Hydrochinon, Anilin, Para-Phenylendiamin, Para-Phenolsulfosäure, Benzidin, Chinasäure und anderen Benzolderivaten mit Braunstein und Schwefelsäure oder mit verdünnter Chromsäurelösung.

Zu seiner Darstellung destilliert man vorsichtig 1 Tl. gepulverter Chinasäure mit 4 Tln. Braunstein und 1 Tl. Schwefelsäure, die zuvor mit $^{1}/_{2}$ Tl.

---

[1]) Als „Chinone“ bezeichnet man eine Anzahl aromatischer Verbindungen, welche sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome ableiten. Je nachdem der Ersatz in der Ortho- oder Parastellung erfolgt, unterscheidet man Orthochinone und Parachinone. Von dem Benzol und seinen Homologen sind in freiem Zustande nur Parachinone bekannt. Nach ihrem chemischen Verhalten ist es unentschieden, ob die beiden Sauerstoffatome in denselben durch je eine Affinitätseinheit, entsprechend den Superoxyden, durch eine „Parabindung“ unter sich gebunden sind (I), oder ob durch ihren Eintritt eine der vor-

Wasser verdünnt ist. Sobald die Reaktion beginnt, entfernt man das Feuer. Das Chinon destilliert unter starkem Schäumen mit den Wasserdämpfen über (Woskresensky).

Am zweckmäßigsten gewinnt man das Chinon, indem man 1 Tl. Anilin in 8 Tln. Schwefelsäure und 30 Tln. Wasser löst und in das erkaltete Gemisch unter Abkühlen allmählich $3\frac{1}{2}$ Tle. gepulverten Kaliumdichromats oder besser eine konzentrierte Lösung von $3\frac{1}{2}$ Tln. Natriumdichromat einträgt. Hierauf läßt man das Gemisch einige Stunden stehen, erwärmt alsdann auf etwa 35^0 und schüttelt die wieder erkaltete Masse schließlich mit Äther aus. Aus den durch Abdestillieren eingeengten Auszügen scheidet sich das Chinon in goldgelben Blättchen aus. Durch Umkristallisieren aus siedendem Ligroin kann es noch weiter gereinigt werden (Nietzki).

Noch besser stellt man zunächst reines Hydrochinon dar (s. oben), löst dies in wenig Wasser, fügt konzentrierte Schwefelsäure [auf 1 Tl. $C^6H^4(OH)^2$ 2 Tle. H^2SO^4] und hierauf unter Abkühlung so lange Natriumdichromatlösung zu, bis der Niederschlag eine rein gelbe Farbe angenommen hat. Letzterer wird abfiltriert und das Filtrat zur Gewinnung des noch gelösten Chinons mit Äther ausgeschüttelt.

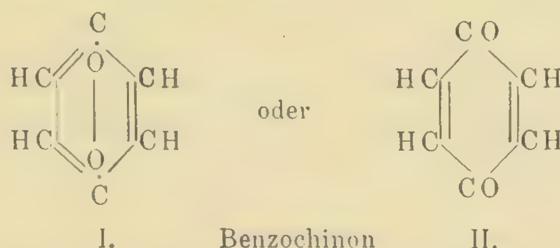
Das Chinon bildet gelbe, durchdringend riechende, bei 116^0 schmelzende Nadeln oder Blättchen, welche sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther lösen. Es verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller mit den Wasserdämpfen.

Tetrachlorchinon: $C^6Cl^4O^2$, Chloranil, entsteht bei der Einwirkung von HCl und $KClO^3$ auf viele Benzolderivate, s. S. 1069.

Tetrahydrochinon: $C^6H^8O^2$, entsteht in farblosen, bei 78^0 schmelzenden Prismen beim Erhitzen der Succinylbernsteinsäure: $C^6H^6O^2(CO.OH)^2$, deren Äthyläther durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäure-Äthyläther gebildet wird. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht das den Charakter eines Diketons tragende Tetrahydrochinon in Chinit: $C^6H^{10}(OH)^2$, Dioxyhexamethylen, welches in zwei geometrisch isomeren Formen

---

handenen doppelten Bindungen aufgehoben und hierdurch ein Diketon gebildet wird (II):



I. Benzochinon II.

Durch reduzierende Agenzien werden die gewöhnlich gelb oder rot gefärbten Chinone durch Aufnahme von zwei Atomen Wasserstoff in farblose Hydrochinone (zweiatomige Phenole) verwandelt, die durch Behandlung mit Oxydationsmitteln leicht wieder Chinone liefern. Anthrachinon macht hiervon eine Ausnahme. Die Chinone der Benzolreihe, die nur als Parachinone bekannt sind, verbinden sich mit 2 Mol. Hydroxylamin zu Chinondioximen, dagegen nicht mit Phenylhydrazin. Die Chinone des Naphtalins, Anthracens und Phenanthrens, welche zum Unterschiede von den Chinonen der Benzolreihe geruchlos und nicht flüchtig sind, verbinden sich auch mit Phenylhydrazin. Letztere Chinone sind zum Teil Ortho-, zum Teil Parachinone, bzw. Orthodiketone (z. B. β-Naphtochinon und Phenanthrenchinon) und Paradiketone (z. B. Anthrachinon). Mit Anilin und anderen Basen, sowie mit ein- und mehratomigen Phenolen verbinden sich die Chinone direkt.

existiert, über; kristallinische, zunächst süß, dann bitter schmeckende Krusten. Cis-Chinit schmilzt bei 100 bis 102°, Trans-Chinit bei 139°.

Orcin: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases} + H^2O$ (1, 3, 5), Dioxytoluol, findet sich fertig gebildet in vielen Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora*. Es bildet sich aus den in jenen Flechten vorkommenden Säuren, der Orsellinsäure, der Evernsäure, der Lecanorsäure, der Erythrinsäure, der Roccellsäure, beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Ätzkalk (Robiquet, Schunck, Stenhouse, Hesse u. a.). Es entsteht ferner beim Schmelzen von Aloë oder von Brom- und Chlortoluolsulfosäure, von Bromkresol und Bromtoluol mit Kalihydrat.

Das Orcin kristallisiert in farblosen, süß schmeckenden, monoklinen Prismen, welche im wasserhaltigen Zustande bei 58°, im wasserfreien bei 101° schmelzen. Es siedet bei 290°. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett; Bleiessig erzeugt einen weißen Niederschlag. An der Luft färbt es sich allmählich rot. Chlorkalklösung ruft vorübergehend eine rotviolette Färbung hervor. Chlorwasser und Bromwasser erzeugen Pentachlororcin: $C^6Cl^5(CH^3)O^2$, Schmelzp. 120,5°, bzw. Pentabromorcin: $C^6Br^5(CH^3)O^2$, Schmelzp. 126°, Verbindungen, die beide als Ketonabkömmlinge anzusehen sind.

Trockenes Ammoniak verbindet sich mit dem Orcin zu kristallinischem Orcinammoniak: $C^7H^8O^2 . NH^3$, welches sich durch Einwirkung der Luft in ein rotbraunes, kristallinisches Pulver von Orceïn: $C^{28}H^{24}N^2O^7$ (Zulkowski), verwandelt. Letzteres löst sich in Alkohol mit schön roter, in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Das Orceïn bildet den Hauptbestandteil des käuflichen Orseillefarbstoffs (s. dort); auch der Lackmusfarbstoff steht dazu in naher Beziehung. Das Orcin dient als Reagens auf Pentosen (siehe S. 309).

Homobrenzcatechin: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OH\\OH\end{cases}$, $[CH^3 : OH : OH = 1 : 3 : 4]$, findet sich neben Brenzcatechin im Kienruß und in dessen Destillat: Asbolin. Es wird gebildet bei der Oxydation des Para-Kresols mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung. Es entsteht aus seinem Methyläther, dem in dem Buchenteerkreosot enthaltenen Kreosol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, sowie bei der trockenen Destillation der Berberinsäure. Es bildet farblose, bei 51° schmelzende, unzersetzt destillierbare (bei 251°), dem Brenzcatechin sehr ähnliche, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün; auf weiteren Zusatz von wenig Sodalösung tritt eine rotviolette Färbung ein.

Homobrenzcatechin-Methyläther: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, **Kreosol,** Homoguajacol, bildet neben Guajacol (s. S. 1104) einen Hauptbestandteil des Buchenteerkreosots. Es entsteht neben Guajacol bei der trockenen Destillation des Guajakharzes. Zur Reindarstellung des Kreosols versetzt man die ätherische Lösung des gegen 220° siedenden Anteils des Buchenteerkreosots mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge. Es scheidet sich hierdurch kristallinisches Kreosolkalium: $C^8H^9KO^2 + 2H^2O$, ab, aus dem nach dem Auswaschen mit Äther-Alkohol das Kreosol durch Salzsäure abgeschieden werden kann (Hlasiwetz, Mendelsohn).

Das Kreosol ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit, die bei 221° siedet. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelgrün.

Der Homobrenzcatechin-Dimethyläther: $C^6H^3(CH^3)(OCH^3)^2$, ist in dem in Kalilauge unlöslichen Teile des Buchenteerkreosots enthalten. Er ist eine farblose, bei 214 bis 218° siedende Flüssigkeit (Tiemann, Mendelsohn).

Zu den Dioxytoluolen: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zählt ferner das Isoorcin und das Hydrotoluchinon, welche beide nadelförmige Kristalle bilden, die in Wasser leicht löslich sind. Ersteres (Schmelzp. 104°) entsteht beim Schmelzen von Toluoldisulfosäure und von Monobromparakresol mit Kalihydrat, letzteres (Schmelzp. 124°) durch Reduktion des Toluchinons.

Betaorcin: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, Xylolorcin. In naher Beziehung zu dem Orcin steht das Betaorcin: $C^8H^{10}O^2$, welches aus Betausninsäure und einigen anderen in den Flechten vorkommenden Säuren in ähnlicher Weise wie das Orcin gebildet wird (Stenhouse). Es kristallisiert in sublimierbaren, farblosen, quadratischen Prismen, die in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind und sich durch Ammoniak an der Luft rot färben. Schmelzpunkt 163°.

Hydrophloron: $C^6H^2(CH^3)^2(OH)^2$, Para-Xylohydrochinon, wird durch Reduktion des im Buchenholzteer enthaltenen Phlorons: $C^8H^8O^2$, durch schweflige Säure erhalten. Silberglänzende, bei 212° schmelzende Blättchen.

Mesorcin: $C^6H(CH^3)^3(OH)^2$, Dioxymesitylen, findet sich als Monomethyläther in dem bei 240 bis 241° siedenden, als Blauöl oder Cörulignol bezeichneten Anteil des Buchenholzteeres. Die alkoholische Lösung dieses Äthers wird durch Barytwasser intensiv blau gefärbt. Das Mesorcin sublimiert in glänzenden, bei 150° schmelzenden Blättchen.

Buchenteerkreosot.

Syn.: *Kreosotum*, Kreosot, echtes Kreosot.

Als Kreosot bezeichnet man ein Gemenge phenolartiger, im Buchenholzteer vorkommender, zwischen 200 und 220° siedender Stoffe, welche im wesentlichen aus monoalkylierten zweiatomigen Phenolen bestehen.

Geschichtliches. Das Kreosot ist i. J. 1832 von Reichenbach als ein Bestandteil des Buchenholzteers entdeckt worden. Nachdem durch Runge (1834) die Carbolsäure im Steinkohlenteer — unechtes oder Steinkohlenteerkreosot — entdeckt worden war, wurde diese häufig für identisch mit dem Kreosot gehalten, bis Gorup-Besanez (1851), Hlasiwetz (1858) u. a. bestimmt die Verschiedenheit beider Stoffe nachwiesen. Mit der Untersuchung der Bestandteile des Buchenteers beschäftigten sich ferner Tiemann, Koppe, Mendelsohn, Manasse, Liebermann, A. W. Hofmann u. a.

Darstellung. Die Gewinnung des Kreosots aus dem Buchenholzteer gelangt in einer ähnlichen Weise zur Ausführung wie die des Phenols aus dem Steinkohlenteer. Um aus dem rektifizierten Teer das Kreosot abzuscheiden, schüttelt man ihn zunächst mit starker Natronlauge, trennt das gebildete Kreosotnatrium von den nicht gelösten Anteilen und scheidet daraus das Kreosot durch Schwefelsäure wieder aus. Nach dem Schütteln mit schwach alkalischem Wasser, welches besonders das Phenol und seine Homologen löst, wird das Kreosot rektifiziert und werden dabei die zwischen 200 und 220° übergehenden Anteile gesondert.

Eigenschaften. Das Kreosot bildet eine farblose, stark lichtbrechende, eigentümlich rauchartig riechende, brennend und ätzend schmeckende, neutral reagierende Flüssigkeit. Es fängt gegen 200⁰ an zu sieden; der größere Teil davon destilliert zwischen 205 bis 210⁰ über, während ein kleiner Teil erst zwischen 210 und 220⁰ übergeht und meist auch noch ein geringer, dickflüssiger, noch höher siedender Rückstand verbleibt. Bei — 25⁰ bleibt es noch flüssig. Sein spez. Gew. beträgt 1,08 bei 15⁰. Die Löslichkeit des Kreosots in Wasser ist je nach der Herkunft desselben eine verschiedene. Meist gibt es mit 120 Tln. Wasser von 15⁰ nur eine trübe Flüssigkeit — *Aqua kreosoti*, 1 : 100 bereitet —; in heißem Wasser ist es dagegen etwas leichter löslich. Mit 120 Tln. heißen Wassers liefert es eine klare, sich beim Erkalten trübende Flüssigkeit. Mit Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig und Schwefelkohlenstoff ist es in allen Verhältnissen mischbar. Fügt man zu der frisch bereiteten wässerigen Lösung einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung, so tritt eine blaue Färbung ein, die jedoch rasch in Schmutziggrau übergeht. In alkoholischer Lösung ruft wenig Eisenchloridlösung eine violette, etwas mehr Eisenchloridlösung eine grüne Farbe hervor.

Das Kreosot löst sich in Kali- oder Natronlauge, wogegen es in Ammoniakflüssigkeit nur sehr wenig löslich ist. An der Luft färbt sich die alkalische Kreosotlösung allmählich braun und wird dickflüssig.

Als Hauptbestandteile enthält das Buchenteerkreosot Guajacol: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 1104), und Kreosol: $C^6H^3(CH^3)\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$ (s. S. 1114), in wechselnden Mengenverhältnissen. Außerdem sind darin vorhanden kleine Mengen von Methylkreosol: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OCH^3\\OH\end{cases}$, von Kresolen: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$, von Xylenolen: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\OH\end{cases}$, und vielleicht auch von Äthylphenolen: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\OH\end{cases}$ (Phlorolen), und anderen phenolartigen Stoffen.

Da das Mengenverhältnis dieser Verbindungen in den Kreosoten verschiedenen Ursprungs ein verschiedenes ist, so ist auch das Verhalten derselben gegen Agenzien kein vollständig übereinstimmendes.

Das Eichenholzkreosot ist dem Buchenholzkreosot ähnlich, enthält jedoch mehr einatomige Phenole als letzteres.

Wegen seiner antiseptischen Eigenschaften findet das Kreosot zu arzneilichen und zu anderen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Das Kreosot bilde nach der *Pharm. germ.* eine neutrale, farblose oder doch nur wenig gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenartigem Geruch, welche sich in kaltem Wasser 1 : 120 noch nicht klar löst. Mit 120 Tln. heißen Wassers liefere es dagegen eine klare Lösung. Das spez. Gew. betrage nicht weniger als 1,08 bei 15⁰. Der Destillation unterworfen, fange es erst bei 200⁰ an überzugehen und destilliere die gesamte Menge bis auf einen sehr kleinen Rückstand zwischen 200 und 220⁰ über. In

Natronlauge von 15 Proz. (1 : 2,5), in Alkohol, in Äther und in Schwefelkohlenstoff sei es vollständig löslich. Die Lösung in Natronlauge zeige nur eine gelbe, dagegen keine dunkle Färbung, ebensowenig scheiden sich daraus, nach dem Verdünnen mit der 20fachen Menge Wasser, teerartige Bestandteile aus. Die Lösung des Kreosots in Petroleumbenzin (1 : 2) erleide beim Schütteln mit der gleichen Menge Barytwasser keine Färbung: hochsiedende Teerbestandteile. Die wässerige Lösung werde durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung nur sehr vorübergehend blau gefärbt; es gehe die Färbung rasch in Schmutziggrau über: größere Mengen von Phenol —. Kleine Mengen von Steinkohlenkreosot: Phenol und Kresol, sind in dem Kreosot kaum nachweisbar. Etwas größere Mengen erniedrigen den Siedepunkt, erhöhen die Löslichkeit in Wasser und verursachen mit Eisenchlorid beständigere Blaufärbung. Mit dem 10fachen Volum alkoholischer Kalilösung (1 : 5) gemischt, liefere das Kreosot allmählich eine kristallinische Masse.

Schüttelt man 1 Vol. Kreosot mit 10 Vol. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz., so werde nur eine sehr geringe Menge von dem Kreosot gelöst. Mit einem gleichen Volumen Collodium in einem trockenen Glase geschüttelt, bilde das Kreosot ein klares, dickflüssiges Liquidum, wogegen Phenol unter den gleichen Bedingungen Nitrocellulose als durchsichtige Gallerte abscheidet. In dem dreifachen Volumen eines Gemisches aus 3 Tln. Glycerin und 1 Tl. Wasser sei das Kreosot fast unlöslich.

Um das Kreosot in Pillen, Kapseln usw. annähernd quantitativ zu bestimmen, wäge man 50 oder 100 Stück davon ab, zerreibe dieselben und extrahiere die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Masse wiederholt mit Äther oder extrahiere sie damit im Perforator (s. Alkaloide). Die vereinigten Ätherauszüge sind hierauf mit wenig Natriumbicarbonat zu schütteln und nach dem Filtrieren durch Destillation aus einem dünnwandigen, genau gewogenen, weithalsigen Kölbchen von der Hauptmenge des Äthers zu befreien. Der Destillationsrückstand (*R*) werde, nachdem die letzten Reste des Äthers durch Einblasen eines trockenen Luftstromes entfernt sind, schließlich 24 Stunden lang im Exsiccator getrocknet und hierauf gewogen.

Enthalten die Kreosotpillen Wachs, so ist der in diesem Falle mehr oder minder feste Destillationsrückstand (*R*) mit verdünnter wässeriger Natronlauge zu extrahieren, die filtrierten Auszüge sind alsdann mit Schwefelsäure anzusäuern, das Kreosot ist hierauf mit Äther auszuschütteln und sind diese Auszüge schließlich, wie oben erörtert, zu behandeln.

Enthält der Destillationsrückstand (*R*) Fettsäuren (von zugesetzter Seife herrührend), so digeriere man denselben mit $NaHCO^3$ und Wasser und schüttele dann von neuem mit Äther aus.

Die nach diesen Angaben erzielten Resultate fallen um etwa 5 Proz. zu niedrig aus. Das isolierte und gewogene Kreosot werde nach vorstehenden Angaben auch noch qualitativ auf seine Reinheit geprüft.

Kreosotcarbonat, Kreosotal, entgiftetes Kreosot, ist ein Gemisch der Kohlensäureäther der in dem Buchenholzteerkreosot enthaltenen Phenole, welches entsprechend dem Guajacolcarbonat (s. S. 1106) aus Kreosot dargestellt wird. Gelbe, dickflüssige, geruchlose, schwach bitter schmeckende, 92 Proz. Kreosot enthaltende Masse, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und fetten Ölen ist (v. Heyden).

Kreosotphosphat, Phosot, soll nach Bayse durch Einwirkung von P^2O^5 auf Kreosot erhalten werden. Dicke, sirupartige Flüssigkeit, welche in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich ist, 75 Proz. Kreosot ent-

haltend. Das gleiche Produkt entsteht bei der Einwirkung von $POCl^3$ auf alkalische Kreosotlösung.

Kreosot-Magnesol oder Kreosolid wird nach Romeyer und Testevin erhalten durch Vermischen von 170 g *Magnesia usta* mit einer Emulsion aus 800 g Kreosot und einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 10 g Wasser. Weißliches, 80 Proz. Kreosot enthaltendes Pulver.

Valeryl-Kreosot, Eosot, ist dem Valeryl-Guajacol (s. S. 1105) ähnlich.

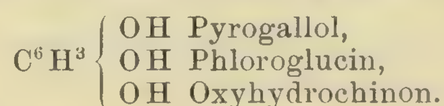
Kreosotoleat, Oleokreosot, besteht aus einem Gemisch der Ölsäureäther der in dem Buchenholzteerkreosot enthaltenen Phenole. Zur Darstellung desselben werden gleiche Teile Ölsäure und Kreosot mit PCl^3 auf etwa 135⁰ erhitzt und das Reaktionsprodukt alsdann mit Wasser gewaschen. Gelbliche, in Wasser unlösliche, nicht giftige Flüssigkeit von 0,950 spez. Gew. bei 15⁰ (v. Heyden).

Kreosottannat, Tanosal, soll durch Erhitzen gleicher Teile Kreosot und Tannin auf 80⁰ erhalten werden (?). Braunes, hygroskopisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist.

Kreosoform wird ein Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Kreosot genannt.

Fagacid ist eine dem Buchenholzpech ähnliche, schwarze, harte Masse, welche in Ätzalkalilösung leicht löslich ist. Wird aus Buchenholzteer dargestellt (Nördlinger).

III. Dreiatomige Phenole.



$$C^6H^3 \begin{cases} OH & \text{Pyrogallol,} \\ OH & \text{Phloroglucin,} \\ OH & \text{Oxyhydrochinon.} \end{cases}$$

a) Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$ (1, 2, 3).

Molekulargewicht: 126 (*126,05 O = 16*).

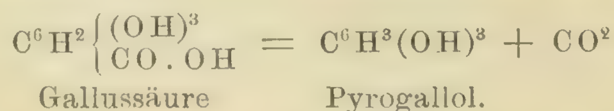
(In 100 Tln., C: 57,12; H: 4,80; O: 38,08.)

Syn.: *Pyrogallolum, Acidum pyrogallicum,* Pyrogallussäure.

Geschichtliches. Bereits Scheele (1785) beobachtete, daß die Gallussäure beim Erhitzen ein weißes, kristallinisches Sublimat liefert, welches jedoch lange Zeit für Gallussäure gehalten wurde, bis Gmelin und Braconnot auf die Verschiedenheit dieser beiden Stoffe aufmerksam machten und Pelouze die Beziehung derselben zueinander kennen lehrte.

Das Pyrogallol entsteht beim Erhitzen der Gallussäure für sich oder mit Wasser auf 200 bis 210⁰. Es wird ferner gebildet beim Schmelzen von Hämatoxylin (Reim) und von Chlorphenoldisulfosäure mit Kalihydrat, sowie neben Gallussäure beim Erhitzen von Dijodsalicylsäure mit Kaliumcarbonat auf 150⁰.

Darstellung. Zur Darstellung des Pyrogallols unterwirft man die bei 100⁰ getrocknete Gallussäure entweder direkt oder besser in einem Kohlensäureanhydridstrom bei 200 bis 210⁰ der Sublimation (Liebig):



$$\underset{\text{Gallussäure}}{C^6H^2 \begin{cases} (OH)^3 \\ CO.OH \end{cases}} = \underset{\text{Pyrogallol.}}{C^6H^3(OH)^3} + CO^2$$

Die gleiche Spaltung wird bewirkt, wenn man Gallussäure in einem Papinschen Topfe mit der 2- bis 3fachen Menge Wasser auf 200 bis 210⁰ erhitzt (Luynes, Esperandieu).

Eigenschaften. Das Pyrogallol bildet farblose, glänzende, bitter schmeckende, giftige Nadeln oder Blättchen, die leicht in Wasser (1 : 1,7), weniger leicht in Alkohol und Äther, schwer in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich sind. Die wässerige Lösung reagiert neutral, beim Stehen an der Luft nimmt dieselbe jedoch, unter Gelb- oder Braunfärbung, saure Reaktion an. Das Pyrogallol schmilzt bei 131 bis 132° und sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen ohne Zersetzung. Auf 220 bis 250° erhitzt, zersetzt es sich in Wasser und eine braune amorphe Substanz, die Melangallussäure. Bei Gegenwart von Ätzalkalien absorbiert das Pyrogallol aus der Luft rasch Sauerstoff und zersetzt sich in Kohlensäure, Essigsäure und braune Substanzen. Beim Schütteln mit Kalkwasser färbt sich letzteres zunächst violett, alsbald tritt jedoch Braunfärbung bzw. Schwärzung ein. Auf Gold-, Silber- und Quecksilbersalze wirkt es reduzierend, indem es die Metalle abscheidet und zu Essigsäure und Oxalsäure oxydiert wird. Mit reinem, oxydfreiem Ferrosulfat tritt in Pyrogallollösung nur eine weiße Trübung ein, oxydhaltige Eisenvitriollösung ruft dagegen eine blauschwarze, Eisenchlorid eine rote Färbung hervor. Das Eisenchlorid wird hierbei zu Eisenchlorür reduziert; beseitigt man die hierbei freigemachte Salzsäure durch Calciumcarbonat oder Natriumacetat, so tritt Blaufärbung ein. Bleiacetat verursacht einen weißen, in Essigsäure löslichen Niederschlag. Bei Gegenwart von Salzen (Na^2SO^4, NaCl usw.) wird die Pyrogallollösung durch verdünnte Jodlösung purpurrot gefärbt. Beim Zusammenreiben mit Brom wird aus Pyrogallol Tribrompyrogallol: $C^6Br^3(OH)^3$, gebildet; glänzende, gelbe, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Haut und Haare werden durch Pyrogallussäurelösung braun gefärbt.

Das Pyrogallol dient in der volumetrischen Analyse zur Absorption und Bestimmung von freiem Sauerstoff in Gasgemengen. Es wird ferner in der Photographie, sowie in der Kosmetik, zu letzterem Zweck meist im Verein mit ammoniakalischer Silberlösung, zum Färben der Haare verwendet.

Prüfung. Die Reinheit des Pyrogallols ergibt sich durch die Farbe, die vollständige Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, sowie durch die Farblosigkeit und neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion der wässerigen Lösung.

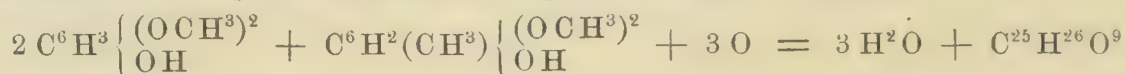
Das Pyrogallol werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Pyrogallol-Wismut: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\ O.BiO\end{cases}$ (?), **Helcosol,** bildet ein amorphes, gelbes, nicht giftiges Pulver, welches in Wasser unlöslich ist. Enthält 66,8 Proz. Bi^2O^3. Zur Darstellung desselben rührt man nach Vincenzi 2 Tle. Basisch-Wismutcarbonat und 1 Tl. Pyrogallol mit Wasser zu einem dünnen Brei an, erwärmt, bis sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, bis das Filtrat durch Kalkwasser nicht mehr violett gefärbt wird, und trocknet denselben unter 50°.

Methylen-Dipyrogallol: $CH^2[C^6H^2(OH)^3]^2$, wird bei 12stündigem Stehen einer Lösung von 3 Tln. Pyrogallol in 20 Tln. verdünnter Salzsäure

(1 : 10) und 1 Tl. Formaldehyd von 40 Proz. gebildet. Kristallpulver, bei 241° unter Zersetzung schmelzend (Caro).

Der Pyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^3 \begin{cases} (OCH^3)^2 \\ OH \end{cases}$, und der Methylpyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^2(CH^3) \begin{cases} (OCH^3)^2 \\ OH \end{cases}$, finden sich in den bei 250 bis 270° siedenden Anteilen des Buchenholzteers. Ersterer schmilzt bei 51 bis 52° und siedet bei 253°, letzterer schmilzt bei 36° und siedet bei 265°. Oxydiert man ein Gemenge dieser beiden Verbindungen, so entsteht das sich in gelben, bei 200° unter Zersetzung schmelzenden Kristallen abscheidende Eupitton oder die Eupittonsäure: $C^{25}H^{26}O^9$,



$$2\,C^6H^3 \begin{cases} (OCH^3)^2 \\ OH \end{cases} + C^6H^2(CH^3) \begin{cases} (OCH^3)^2 \\ OH \end{cases} + 3\,O = 3\,H^2O + C^{25}H^{26}O^9$$

(A. W. Hofmann).

Die Alkalisalze der Eupittonsäure, welche sich durch eine intensiv blaue Farbe auszeichnen, finden als **Pittakal** zu Färbereizwecken Verwendung. Zur Darstellung des Pittakals rührt man das aus den hochsiedenden Teilen des Holzteers gewonnene Gemenge von Pyrogallussäure- und Methylpyrogallussäure-Dimethyläther mit dem fünffachen Volum 20 proz. Alkalicarbonatlösung an und kocht die Mischung unter Einblasen von Luft so lange, bis sie intensiv blau geworden ist.

Wird der Pyrogallussäure-Dimethyläther mittels Kaliumdichromat und Essigsäure oder mittels anderer Oxydationsmittel oxydiert, so geht er in Cörulignon oder Cedriret: $C^{16}H^{16}O^6$, über, welches stahlblaue, in den meisten Lösungsmitteln unlösliche, feine Nadeln bildet. Diese Verbindung scheidet sich auch als ein violettblaues Pulver aus bei der fabrikmäßigen Reinigung des rohen Holzessigs mittels Kaliumdichromat (Liebermann).

Propylpyrogallussäure-Methyläther: $C^6H^2(C^3H^7) \begin{cases} (OH)^2 \\ O\,.\,CH^3 \end{cases}$, Pikamar, ist als eine farblose, ölige, bei 290° siedende Flüssigkeit neben Propylpyrogallussäure-Dimethyläther: $C^6H^2(C^3H^7) \begin{cases} OH \\ (O\,.\,CH^3)^2 \end{cases}$ (Siedepunkt 283°), in dem Buchen- und Birkenteer enthalten (A. W. Hofmann).

Acetyl-Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^2O\,.\,C^2H^3O$, sirupdicke, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit, ist als **Eugallol**, Triacetyl-Pyrogallol: $C^6H^3(O\,.\,C^2H^3O)^3$, ungiftiges, weißes, in Wasser unlösliches Pulver, ist als **Lenigallol** arzneilich empfohlen. **Saligallol**, eine harzartige Masse, soll Disalicyl-Pyrogallol: $C^6H^3(OH)(O\,.\,C^7H^5O^2)^2$, sein (Knoll u. Co.).

Gallacetophenon: $CH^3—CO—C^6H^2(OH)^3$, **Alizaringelb-C.,** Trioxyacetophenon, ist als Ersatz des Pyrogallols arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben wird 1 Tl. Pyrogallol mit 1,5 Tln. $ZnCl^2$ und 1,5 Tln. Eisessig kurze Zeit auf 150° erhitzt, das Reaktionsprodukt alsdann mit Wasser gewaschen und aus siedendem Wasser umkristallisiert (Nencki, Sieber). Blaßgelbes, kristallinisches, bei 170° schmelzendes Pulver, welches sich in etwa 600 Tln. kalten Wassers löst. Von heißem Wasser, Alkohol, Äther und besonders von Glycerin wird es leicht gelöst.

b) **Phloroglucin**: $C^6H^3(OH)^3$ (1, 3, 5), entsteht beim Schmelzen von Phloretin (Hlasiwetz 1855), Hesperidin, Quercetin, Maclurin, Morin, Catechin, Scoparin, Apigenin, Filicin, sowie von Kino, Catechu, Drachenblut, Gummigutti usw. mit Kalihydrat. Auch durch Schmelzen von Phenol, Resorcin, Orcin und Benzoltrisulfosäure mit Natronhydrat wird Phloroglucin gebildet. Um es aus der Kali- oder Natronschmelze zu isolieren, löst man dieselbe in

Wasser, säuert die Lösung mit Schwefelsäure an und schüttelt sie dann mit Äther aus. Die ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren des Äthers einen Sirup, den man in Wasser löst und mit Bleiacetat fällt. Aus dem Filtrat erhält man nach der Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff durch Eindampfen das Phloroglucin. Am leichtesten wird das Phloroglucin durch Schmelzen von 1 Tl. Resorcin mit 6 Tln. Ätznatron erhalten, bis die stürmische Gasentwickelung nachläßt und die Masse schokoladenbraun gefärbt erscheint (Barth, Schreder).

Synthetisch wird Phloroglucin erhalten durch längeres Erhitzen von Malonsäureäther (2 Mol.) mit Natrium (1 Atom) auf 145° und Schmelzen des hierbei resultierenden Phloroglucintricarbonsäureäthers: $C^6(OH)^3(CO.OC^2H^5)^3$, mit Kalihydrat (Baeyer). Auch durch anhaltendes Kochen von Triamidobenzol: $C^6H^3(NH^2)^3$ (1, 3, 5), mit Wasser wird Phloroglucin gebildet (Weidel).

Das Phloroglucin scheidet sich aus wässeriger Lösung in farblosen, süß schmeckenden, rhombischen Kristallen aus, die 2 Mol. Kristallwasser enthalten. An trockener Luft verwittern die Kristalle; bei 100° werden sie wasserfrei. Das Phloroglucin schmilzt wasserfrei bei 219 bis 220° und sublimiert ohne Zersetzung. In Wasser ist das Phloroglucin schwer löslich (wasserfrei 1:118, wasserhaltig 1:93), in Alkohol und Äther ist es leicht löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief violettrot; Bleiessig bewirkt eine weiße Fällung; alkalische Kupferlösung erleidet, ähnlich wie durch Traubenzucker, eine Reduktion. Mit Vanillin und starker Salzsäure liefert das Phloroglucin eine intensiv rote Färbung. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phloroglucinlösung rot gefärbt (s. S. 907). Auch beim Erwärmen der Pentosen und der Pentosane (s. S. 309) mit Phloroglucin und starker Salzsäure tritt eine intensive Rotfärbung auf.

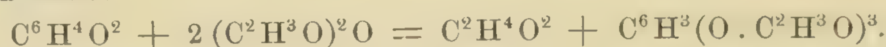
Beim Einleiten von Chlor in die wässerige Lösung geht Phloroglucin in Tetrachloraceton: $CHCl^2—CO—CHCl^2 + 2H^2O$, vom Schmelzp. 48 bis 49° und in Dichloressigsäure über. In seinen meisten Reaktionen verhält sich das Phloroglucin wie ein dreiatomiges Phenol, gegen Hydroxylamin zeigt es jedoch das Verhalten eines Triketons: $CH^2<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO-CH^2}{CO-CH^2}>CO$. Durch Reduktion mit Natriumamalgam geht das Phoroglucin in Phloroglucit: $C^6H^9(OH)^3$, Trioxyhexamethylen, über; farblose, mit 2 Mol. H^2O in würfelähnlichen Rhomboedern kristallisierende, schwach süß schmeckende Verbindung.

Methylphloroglucine, welche durch anhaltendes Kochen von Methyl-Triamidobenzolen mit Wasser entstehen, werden neben Phloroglucin auch gebildet bei achtstündiger Erwärmung von 1 Tl. Filixsäure (s. dort) mit 2 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. Natronlauge von 15 Proz. (R. Boehm). Die Trennung dieser Verbindungen geschieht durch siedendes Benzol, von welchem Dimethyl- und Trimethyl-Phloroglucin gelöst, Phloroglucin und Methyl-Phloroglucin nicht gelöst werden. Methyl-Phloroglucin: $C^6H^2(CH^3)(OH)^3$, schmilzt bei 214°, Dimethyl-Phloroglucin: $C^6H(CH^3)^2(OH)^3$, bei 162 bis 163°, Trimethyl-Phloroglucin: $C^6(CH^3)^3(OH)^3$, bei 184°. Letzteres kristallisiert aus Wasser mit 3 Mol. Kristallwasser. Eisenchlorid färbt die Lösung dieser Methyl-Phloroglucine blau; Methyl- und Dimethyl-Phloroglucin, welche auch beim Erwärmen des Rottlerins (s. dort) mit Natronlauge und Zinkstaub gebildet werden (H. Telle), färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot.

Ein Methyläther des Methyl-Phloroglucins: $C^6H^2(CH^3)(OH)^2(O.CH^3)$, entsteht bei der Einwirkung von Kalilauge auf Aspidin und auf Pannol (s. dort). Tafelförmige, 1 Mol. H^2O enthaltende Kristalle, die wasserfrei bei

118^0 schmelzen. Gegen Eisenchlorid und gegen einen Fichtenspan verhält er sich ähnlich wie Methyl-Phloroglucin.

c) **Oxyhydrochinon**: $C^6H^3(OH)^3$ (1, 2, 4), entsteht beim Schmelzen von Hydrochinon mit Natronhydrat. Leichter wird dasselbe erhalten, wenn man 150 g Chinon allmählich in 400 g Essigsäureanhydrid, dem 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt sind, einträgt und dabei die Temperatur auf 40 bis 50^0 hält. Ist alles Chinon eingetragen und wird keine Wärme mehr entwickelt, so gießt man das Produkt in viel Wasser, wodurch Triacetyl-Oxyhydrochinon: $C^6H^3(O.C^2H^3O)^3$, als ein rasch erstarrendes Öl ausgeschieden wird:



$$C^6H^4O^2 + 2(C^2H^3O)^2O = C^2H^4O^2 + C^6H^3(O.C^2H^3O)^3.$$

Letztere Verbindung (1 Tl.) wird hierauf mit 2 Tln. Alkohol und 0,25 Tln. Salzsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht und die Mischung schließlich im Vakuum zur Trockne verdampft (Thiele).

Das Oxyhydrochinon bildet farblose, bei $140{,}5^0$ schmelzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Eisenchlorid ruft eine bräunlichgrüne, durch wenig Sodalösung blau werdende Färbung hervor.

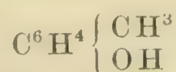
IV. Vier- und mehratomige Phenole.

Tetraoxybenzol: $C^6H^2(OH)^4$ (1, 2, 4, 5), Phenetrol, entsteht durch Reduktion von Dioxychinon: $C^6H^2O^2(OH)^2$, welches bei der Oxydation des Diamidoresorcins: $C^6H^2(NH^2)^2(OH)^2$, in alkalischer Lösung gebildet wird. Silberglänzende, bei 215 bis 220^0 schmelzende Blättchen. Siehe auch Apiol, Antiarol und Iridin.

Hexaoxybenzol: $C^6(OH)^6$, resultiert als Kaliumsalz: $C^6(OK)^6$, Kohlenoxydkalium, beim Leiten von Kohlenoxyd über erhitztes Kalium. Durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf die frische Masse wird das Hexaoxybenzol in grauweißen, sich an der Luft rotviolett färbenden Nadeln erhalten. Durch konzentrierte Salpetersäure wird es in Trichinoyl: $C^6O^6 + 8H^2O$, verwandelt: weißes, in kaltem Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver —. Durch Kochen mit Wasser geht das Trichinoyl unter CO^2-Entwickelung in Krokonsäure: $C^5H^2O^5 + 3H^2O$, über, deren Kaliumsalz: $C^5K^2O^5 + 3H^2O$, beim Verdunsten der wässerigen Lösung des Kohlenoxydkaliums in gelben Nadeln entsteht. Durch Reduktion mit $SnCl^2$ und HCl geht das Trichinoyl in Hexaoxybenzol, durch Reduktion mit wässeriger schwefliger Säure bei 40 bis 50^0 in Rhodizonsäure: $C^6H^2O^6$, über, deren Natriumsalz violett schimmernde Nadeln bildet.

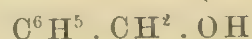
k) Aromatische Alkohole.

Die aromatischen Alkohole sind isomer mit den Phenolen. Sie unterscheiden sich von letzteren durch die Stellung der Hydroxylgruppe. Während in den Phenolen das Hydroxyl sich unmittelbar am Benzolkern befindet, ist es bei den aromatischen Alkoholen in eine der Fettkörperklasse angehörende Seitenkette eingetreten, z. B.:



$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases}$

Toluphenol (Kresol)



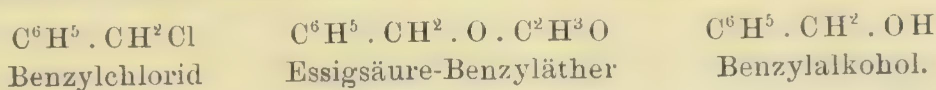
$C^6H^5.CH^2.OH$

Benzylalkohol.

Die aromatischen Alkohole zeigen in ihren Bildungsweisen und in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit den Alkoholen der Fettreihe.

Die primären, die Gruppe $CH^2.OH$ enthaltenden (siehe S. 196) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen aus den Chlorverbindungen der

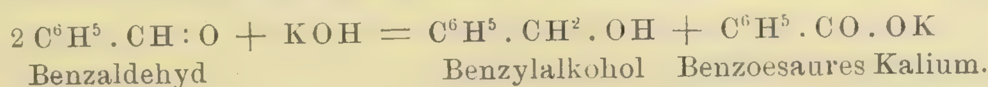
betreffenden Radikale durch Überführung in Essigsäureäther und Zerlegung der letzteren durch Kalihydrat (s. S. 201). So liefert z. B.:



$C^6H^5 . CH^2Cl$	$C^6H^5 . CH^2 . O . C^2H^3O$	$C^6H^5 . CH^2 . OH$
Benzylchlorid	Essigsäure-Benzyläther	Benzylalkohol.

Der Austausch des Chloratoms gegen OH erfolgt häufig auch bereits beim Kochen mit Wasser, mit Wasser und Bleioxyd, oder mit Pottaschelösung.

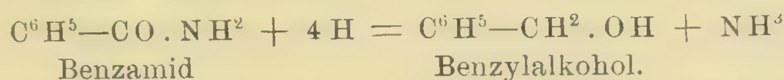
Die primären einatomigen Alkohole werden ferner gebildet durch Reduktion der entsprechenden Aldehyde mittels naszierenden Wasserstoffs oder durch Erhitzen derselben mit alkoholischer Kalilauge (Cannizzaro), z. B.:



$$2\,C^6H^5 . CH : O + KOH = C^6H^5 . CH^2 . OH + C^6H^5 . CO . OK$$

Benzaldehyd — Benzylalkohol — Benzoesaures Kalium.

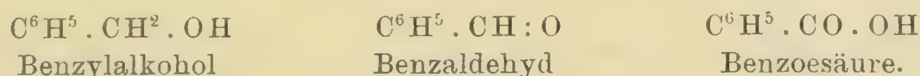
Auch bei der Reduktion der Amide aromatischer Säuren mit Natriumamalgam in saurer Lösung werden primäre aromatische Alkohole ziemlich glatt gebildet (Guareschi), z. B.:



$$C^6H^5—CO . NH^2 + 4\,H = C^6H^5—CH^2 . OH + NH^3$$

Benzamid — Benzylalkohol.

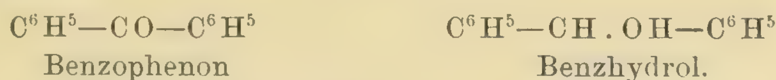
Bei der Oxydation liefern die einatomigen primären aromatischen Alkohole ebenso wie die entsprechenden Verbindungen der Fettreihe (s. S. 197) zunächst einen Aldehyd und weiter eine einbasische Säure von je gleichem Kohlenstoffgehalt, z. B. liefert:



$C^6H^5 . CH^2 . OH$	$C^6H^5 . CH : O$	$C^6H^5 . CO . OH$
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoesäure.

Konzentrierte Schwefelsäure führt die primären aromatischen Alkohole nicht in Ätherschwefelsäuren, sondern in harzartige Kohlenwasserstoffe über: Unterschied von den Alkoholen der Fettkörperklasse.

Die sekundären, die Gruppe CH . OH enthaltenden (s. S. 197) einatomigen aromatischen Alkohole entstehen durch Reduktion der entsprechenden Ketone, z. B.:



$C^6H^5—CO—C^6H^5$	$C^6H^5—CH . OH—C^6H^5$
Benzophenon	Benzhydrol.

Bei der Oxydation werden sie in Ketone zurückverwandelt.

Zur Darstellung der einatomigen aromatischen Alkohole kann auch die Grignardsche Synthese (s. S. 202 u. 203), unter Anwendung von Phenylmagnesiumbromid: C^6H^5 . MgBr (durch Einwirkung von Magnesiumspänen auf ätherische Brombenzollösung erhältlich), Verwendung finden.

Die tertiären einatomigen aromatischen Alkohole sind nur von geringer Beständigkeit.

Benzylalkohol: $C^6H^5 . CH^2 . OH$, Phenylcarbinol, findet sich als Benzoesäure- und Zimtsäureäther in dem Storax (Laubenheimer), dem Peru- (Kraut) und dem Tolubalsam (Busse), frei und als Essigsäureäther im Jasminöl, sowie frei und als Benzoesäureäther im Tuberosenblütenöl (Hesse). Das Kirschlorbeeröl scheint kleine Mengen von freiem Benzylalkohol zu enthalten (Tilden); im Peru- und Tolubalsam ist nach neueren Untersuchungen kein freier Benzylalkohol vorhanden (Tschirch, Trog). Künstlich wird er aus Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$, aus Benzamid oder aus Benzaldehyd, wie oben erörtert, erhalten. Auch durch Kochen von Benzylchlorid mit 10 proz. Pottaschelösung wird Benzylalkohol gewonnen. Er bildet eine farblose, schwach riechende, in Wasser schwer lösliche (1 : 25) Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,051 bei 14°, die bei 206° siedet.

Essigsäure-Benzyläther: $CH^3—CO.OC^7H^7$, findet sich in größerer Menge (65 Proz.) in dem ätherischen Jasminöl (A. Hesse). Siedep. 216°, spez. Gew. 1,069.

Phenyläthylalkohol: $C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$ (α-Tolylalkohol), durch Reduktion des α-Tolylaldehyds: $C^6H^5.CH^2.CH:O$, entstehend, siedet bei 219°. Spez. Gew. 1,0235 bei 15°. Derselbe findet sich im ätherischen Rosenöl, besonders in dem durch Extraktion gewonnenen (v. Soden, Walbaum u. a). Isomer damit sind die Ortho- (Schmelzp. 34°), Meta- (Siedep. 217°) und Para-Tolylalkohole (Schmelzp. 59°): $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2.OH\end{cases}$, welche aus den entsprechenden Chloriden oder Aldehyden, wie oben erörtert, gebildet werden.

Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$, Hydrozimtalkohol, findet sich als Zimtsäureäther im Storax (v. Miller) und in der Sumatrabenzoe (Lüdy). Er wird gebildet durch Behandlung von Zimtalkohol mit Natriumamalgam. Er siedet bei 235°. Spez. Gew. 1,007 bei 15°.

Cuminalkohol: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH^2.OH\end{cases}$ (Paraisopropylbenzylalkohol), entsteht aus Cuminaldehyd bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Er siedet bei 245°. Spez. Gew. 0,980 bei 15°.

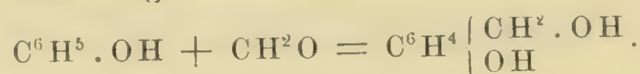
Sycocerylalkohol: $C^{18}H^{30}O$, findet sich als Essigsäureäther in dem Harze von *Ficus rubiginosa*. Er bildet feine, bei 90° schmelzende Nadeln (H. Müller, de la Rue).

Ilicylalkohol: $C^{25}H^{44}O$, ist nach Personne als zusammengesetzter Äther in der Rinde von *Ilex aquifolium* enthalten. Perlmutterglänzende, bei 175° schmelzende Kristalle. Derselbe ist nach Jungfleisch und Leroux identisch mit α-Amyrin (s. dort). Nach Schneegans und Bronnert enthält die Ilexrinde nur das bei 182 bis 183° schmelzende, stark glänzende Ilicen: $C^{35}H^{60}$.

Alkoholphenole.

Die Alkoholphenole stehen in der Mitte zwischen den Phenolen und den aromatischen Alkoholen, indem sie Hydroxyl sowohl am Benzolkern, als auch in der Seitenkette enthalten. Infolgedessen tragen sie zugleich den Charakter der Phenole (s. S. 1066) und den der aromatischen Alkohole (siehe S. 1122).

Die Alkoholphenole werden gebildet bei der Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Phenollösung (Lederer), z. B.:



$$C^6H^5.OH + CH^2O = C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}.$$

Saligenin: $C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\OH\end{cases}$ (1, 2) (Ortho-Oxybenzylalkohol), bildet sich aus dem Salicin (s. dort) beim Behandeln desselben mit Emulsin oder Speichel (Piria), bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam) auf Salicylsäurealdehyd, beim sechsstündigen Erhitzen von 3 Tln. Phenol, 4 Tln. Natronhydrat, 3 Tln. Methylenchlorid und 5 Tln. Wasser auf 100° (Greene), sowie durch Einwirkung von Formaldehyd auf Phenol in alkalischer Lösung. 30 Tle. Phenol werden zu diesem Zweck in 150 Tln. Natronlauge von 10 Proz. gelöst, diese Lösung mit 45 Tln. Formaldehydlösung von 33 Proz. versetzt und alsdann einige Tage stehen gelassen. Die Mischung wird hierauf angesäuert, das unveränderte Phenol durch Wasserdampf entfernt und der gleichzeitig gebildete Ortho- und Para-Oxybenzylalkohol mit

Äther ausgeschüttelt. Die Trennung beider Verbindungen geschieht durch Umkristallisieren aus Benzol.

Das Saligenin bildet glänzende, bei 82° schmelzende, bei 100° sublimierende Tafeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau. Konzentrierte Schwefelsäure löst Saligenin mit tiefroter Farbe. Bei der Oxydation geht es in Salicylaldehyd und Salicylsäure über.

Brom führt das Saligenin in wässeriger Lösung in Monobromsaligenin: $C^6H^3Br(OH)CH^2.OH$, über; farblose, bei 170° schmelzende Nadeln. In alkalischer Lösung wird das Saligenin durch Brom in ein Gemisch von Tribromphenol (s. S. 1068) und Tribromsaligenin: $C^6HBr^3(OH)CH^2.OH$, verwandelt; farblose, bei 91° schmelzende Nadeln.

Durch Jod-Jodkalium wird das Saligenin in alkalischer Lösung, je nach den angewendeten Mengenverhältnissen, in Monojodsaligenin: $C^6H^3J\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\(OH)\end{matrix}\right.$, bzw. Dijodsaligenin: $C^6H^2J^2\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\(OH)\end{matrix}\right.$, verwandelt. Ersteres bildet glänzende, bei 138° schmelzende Blättchen, letzteres farblose, bei 107° schmelzende Nadeln.

Der mit dem Saligenin isomere Para-Oxybenzylalkohol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$ (1, 4), welcher auch durch Reduktion von Para-Oxybenzaldehyd entsteht, bildet farblose, bei 110° schmelzende Kristalle. Eisenchlorid färbt die Lösung desselben nur vorübergehend blau. Meta-Oxybenzylalkohol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\(OH)\end{matrix}\right.$ (1, 3), wird durch Reduktion von Metaoxybenzoesäure mit Natriumamalgam erhalten. Kristallinische, bei 67° schmelzende Masse.

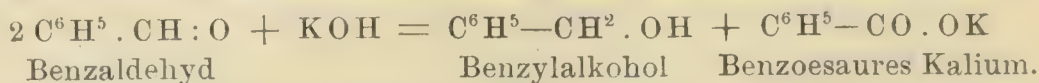
Anisalkohol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OCH^3\end{matrix}\right.$ (Methyl-para-Oxybenzylalkohol), wird aus Anisaldehyd durch alkoholische Kalilösung gebildet. Er kristallisiert in farblosen, glänzenden Prismen, die bei 45° schmelzen und bei 258° sieden.

Mit Hilfe der Ledererschen Reaktion sind aus 1, 2-, 1, 3- und 1, 4-Kresol Ortho-, Meta- und Para-Homosaligenin: $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$, vom Schmelzp. 87°, 122° und 105°; aus Thymol der Thymotylalkohol: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$, vom Schmelzp. 120° (s. S. 1098); aus Carvacrol der mit dem Thymotylalkohol isomere Carvacrotylalkohol vom Schmelzp. 97°, aus Eugenol der Eugenotylalkohol: $C^6H^2(O.CH^3)(C^3H^5)\left\{\begin{matrix}CH^2.OH\\OH\end{matrix}\right.$, vom Schmelzp. 37° dargestellt.

1) Aldehyde.

Die aromatischen Aldehyde reihen sich nach ihren Bildungsweisen und nach ihren Eigenschaften eng den Aldehyden der Fettreihe (siehe S. 333 u. f.) an. Letzteres ist namentlich in dem Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Stoffe, gegen naszierenden Wasserstoff, gegen Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Cyanwasserstoff und gegen saure schwefligsaure Alkalien der Fall. Werden die aromatischen Aldehyde der Einwirkung von alkoholischer Kalilösung ausgesetzt, so gehen sie mit Leichtigkeit in die entsprechenden aromatischen Alkohole

und in die zugehörigen aromatischen Säuren über. Es findet hierbei somit gleichzeitig eine Reduktion und eine Oxydation statt, z. B.:

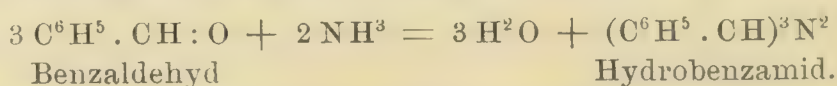


$$2\,C^6H^5.CH:O + KOH = C^6H^5{-}CH^2.OH + C^6H^5{-}CO.OK$$

Benzaldehyd — Benzylalkohol — Benzoesaures Kalium.

Die Aldehyde der Fettkörperklasse werden unter diesen Bedingungen meist nur in Aldehydharze verwandelt.

Auch gegen Ammoniak zeigen die aromatischen Aldehyde ein von den Aldehyden aus der Klasse der Fettkörper abweichendes Verhalten. Während letztere nur mit einem Molekül Ammoniak in Reaktion treten und sich hiermit, meist ohne Austritt von Wasser, direkt zu Aldehydammoniaken (s. S. 336) vereinigen, findet bei den aromatischen Aldehyden die Einwirkung des Ammoniaks in komplizierterer Weise statt, indem sich meist zwei Moleküle NH^3, unter Wasseraustritt, mit drei Molekülen Aldehyd zu Hydramiden verbinden, z. B.:



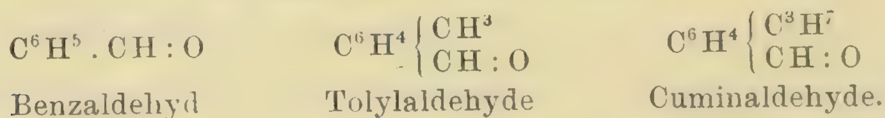
$$3\,C^6H^5.CH:O + 2\,NH^3 = 3\,H^2O + (C^6H^5.CH)^3N^2$$

Benzaldehyd — Hydrobenzamid.

Die einfachen aromatischen Aldehyde werden gebildet durch Oxydation der entsprechenden primären einatomigen Alkohole; durch Destillation der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren mit ameisensaurem Calcium; aus Benzylchlorid: $C^6H^5{-}CH^2Cl$, und analogen Stoffen durch Erhitzen mit Wasser und Bleinitrat; aus Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$, und verwandten Stoffen durch Erhitzen mit Wasser (s. Benzaldehyd).

Auch durch Einwirkung von Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, auf Alkylbenzole, bei Gegenwart von Wasser, werden aromatische Aldehyde gebildet (Etard). Das gleiche ist der Fall bei der Einwirkung von Kohlenoxyd und Chlorwasserstoff auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Kupferchlorür (Gattermann).

I. Einfache Aldehyde[1]).



$C^6H^5.CH:O$	$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH:O\end{cases}$	$C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH:O\end{cases}$
Benzaldehyd	Tolylaldehyde	Cuminaldehyde.

Benzaldehyd: C^7H^6O oder $C^6H^5.CH:O$.

Molekulargewicht: 106 (*106,05 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 79,21; H: 5,70; O: 15,09.)

Syn.: Benzoylwasserstoff, Benzoylhydrür, blausäurefreies ätherisches Bittermandelöl.

Geschichtliches. Der Benzaldehyd ist im reinen Zustand zuerst von Liebig und Wöhler i. J. 1837 dargestellt und bezüglich seiner Zusammensetzung und seiner Beziehungen zur Benzoesäure näher studiert worden.

Der Benzaldehyd ist bisher fertig gebildet nur in der Sumatrabenzoe, und zwar nur in sehr kleiner Menge, vorgefunden worden (Denner, Lüdy). In Verbindung mit Cyanwasserstoff (Benzaldehyd-

[1]) Aromatische Doppelaldehyde (s. S. 365) sind außer dem Ortho-, Meta- und Para-Phtalsäurealdehyd: $C^6H^4\begin{cases}CH:O\\CH:O\end{cases}$, nur wenig bekannt.

cyanhydrin) bildet er den Hauptbestandteil des aus den bitteren Mandeln, den Pfirsich-, Aprikosen-, Kirsch- und Pflaumenkernen, der Rinde und der Blüte von *Prunus Padus*, den Blättern von *Prunus laurocerasus*, den Blättern von *Indigofera galegoides* und aus vielen anderen amygdalinhaltigen, der Familie der Amygdaleen und Pomaceen angehörenden Pflanzen dargestellten ätherischen Öls.

Künstlich kann der Benzaldehyd in kleiner oder größerer Menge auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, z. B. durch Oxydation von Toluol, Xylol, Cumol, Benzylalkohol, Zimtalkohol, Zimtaldehyd, Zimtsäure, Benzoeharz, pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffen; durch Erhitzen eines Gemenges von benzoesaurem und ameisensaurem Calcium; durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoesäure und auf Hippursäure oder durch elektrolytische Reduktion derselben; durch Erhitzen von Benzylchlorid mit wässeriger Bleinitratlösung oder von Benzalchlorid unter Druck mit Wasser, Kalkmilch oder Natronhydrat usw.

Darstellung. a) Aus Bittermandelöl. Um aus dem Blausäure, bzw. Benzaldehydcyanhydrin enthaltenden naturellen ätherischen Bittermandelöl (s. dort) reinen Benzaldehyd zu gewinnen, schüttele man dasselbe mit Kalkmilch und etwas Eisenvitriol- oder Eisenchlorürlösung und unterwerfe alsdann die Masse nach zwei- bis dreitägigem Stehen der Destillation mit Wasserdämpfen. Die Blausäure wird hierbei in Berlinerblau verwandelt. Vollkommen rein resultiert der Benzaldehyd auch, wenn man das ätherische Bittermandelöl mit dem zwei- bis dreifachen Volum einer konzentrierten, frisch bereiteten Lösung von saurem Natriumsulfit schüttelt, die entstehende Kristallmasse auspreßt, sie wiederholt mit kaltem Alkohol wäscht und dann durch eine konzentrierte Sodalösung den Benzaldehyd daraus abscheidet. Letzterer ist schließlich durch direkte Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen zu reinigen.

b) Aus Toluol. Zur Darstellung des künstlichen Benzaldehyds dient ausschließlich das Toluol als Ausgangsmaterial. Letzteres wird zu diesem Zweck gewöhnlich zunächst durch Einwirkung von Chlor in Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$, bzw. in Benzalchlorid: $C^6H^5 . CHCl^2$ (s. S. 1039), übergeführt, und diese Chloride werden dann weiter in Benzaldehyd verwandelt.

Direkt soll das Toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure oder durch Erhitzen mit Nickeloxyd, unter Zusatz eines Nickelsalzes, in Benzaldehyd übergeführt werden können.

Um Benzylchlorid in Benzaldehyd zu verwandeln, kocht man in einem mit Rückflußkühler versehenen Gefäß während 3 bis 4 Stunden ein Gemisch von 1 Tl. Benzylchlorid, 10 Tln. Wasser und 1,4 Tln. Bleinitrat. Während des Kochens läßt man durch den Apparat einen langsamen Strom von CO^2 streichen. Nach beendigter Einwirkung unterwirft man die Masse direkt der Destillation und sammelt den mit den Wasserdämpfen übergegangenen Benzaldehyd (Grimaux).

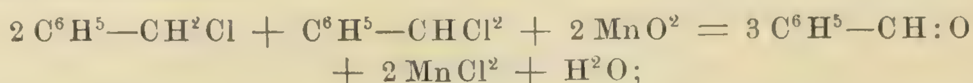
Die Überführung von Benzalchlorid in Benzaldehyd, durch welche wohl die Hauptmengen des technischen Benzaldehyds gewonnen werden, geschieht entweder durch Erhitzen desselben mit Wasser auf 130 bis 140°, oder besser durch Erhitzen mit Natronlauge oder Kalkmilch, unter Anwendung von Druck (Limpricht):



$$C^6H^5 . CHCl^2 + 2 NaOH = 2 NaCl + H^2O + C^6H^5 . CH:O.$$

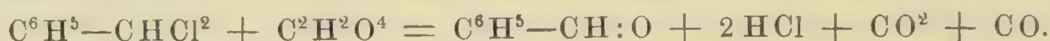
Durch Erhitzen von Benzalchlorid mit Wasser, bei Gegenwart geringer Mengen von Eisen oder von Eisensalzen, auf 90 bis 95° erfolgt ebenfalls dessen Umwandlung in Benzaldehyd (Schultze).

Auch durch Kochen eines Gemisches aus Benzylchlorid und Benzalchlorid mit Wasser und Braunstein am Rückflußkühler wird Benzaldehyd gebildet (H. Schmidt):



$$2\,C^6H^5{-}CH^2Cl + C^6H^5{-}CHCl^2 + 2\,MnO^2 = 3\,C^6H^5{-}CH:O + 2\,MnCl^2 + H^2O;$$

ebenso beim Erhitzen von 37 Tln. Benzalchlorid mit 22 Tln. entwässerter Oxalsäure auf 130° bis zum Aufhören der Gasentwickelung (Anschütz):



$$C^6H^5{-}CHCl^2 + C^2H^2O^4 = C^6H^5{-}CH:O + 2\,HCl + CO^2 + CO.$$

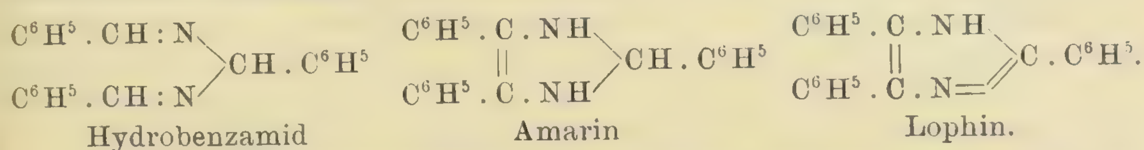
Der auf die eine oder die andere Weise künstlich erzeugte Benzaldehyd ist nötigenfalls noch mittels sauren Natriumsulfits (s. oben) zu reinigen.

Eigenschaften. Der Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm-eigenartig (Bittermandelölgeruch) riechende, brennend-aromatisch schmeckende, im blausäurefreien Zustande nicht giftige Flüssigkeit, welche bei 179 bis 180° siedet. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 1,05. Er brennt mit stark rußender Flamme. In Wasser löst er sich nur wenig (etwa 1 : 300), dagegen in allen Mengenverhältnissen in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Durch Sauerstoff und Sauerstoff abgebende Stoffe geht der Benzaldehyd leicht in Benzoesäure: $C^6H^5{-}CO.OH$, durch naszierenden Wasserstoff in Benzylalkohol: $C^6H^5{-}CH^2.OH$, über. Diese beiden Verbindungen entstehen auch gleichzeitig, wenn Benzaldehyd mit alkoholischer Kalilösung gekocht wird (s. S. 1126).

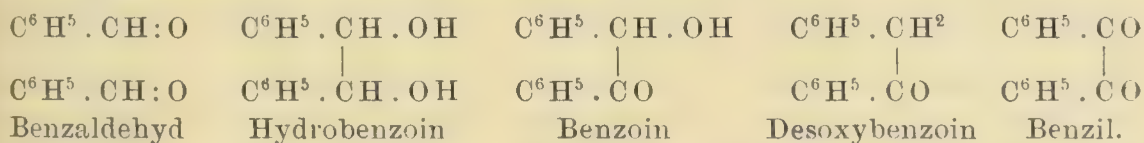
Konzentrierte Schwefelsäure löst den Benzaldehyd mit roter Farbe; beim Erwärmen damit tritt Schwärzung ein. Durch Eintragen in kalte rauchende Salpetersäure oder in ein kaltes Gemisch aus 1 Vol. konzentrierter Salpetersäure und 2 Vol. konzentrierter Schwefelsäure wird Benzaldehyd im wesentlichen in Meta-Nitrobenzaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}CH:O\\NO^2\end{cases}$ (1, 3), verwandelt. Letzterer bildet farblose, glänzende, bei 58° schmelzende Nadeln. Die entsprechenden Ortho- und Para-Nitrobenzaldehyde entstehen durch Oxydation von Ortho- und Paranitrozimtsäure mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung (Schmelzp. 46°, bzw. 107°). Para-Nitrobenzaldehyd wird auch durch Kochen von Para-Nitrobenzylchlorid: $C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\NO^2\end{cases}$, mit Bleinitrat und Wasser (siehe oben) dargestellt. Chlor führt siedenden Benzaldehyd in Benzoylchlorid: $C^6H^5.COCl$, Phosphorpentachlorid in Benzalchlorid: $C^6H^5.CHCl^2$ (Benzylenchlorid, Chlorobenzol, s. S. 1039), über.

Saure schwefligsaure Alkalien verbinden sich direkt mit Benzaldehyd zu kristallisierbaren Verbindungen, z. B.: $C^6H^5.CH:O + KHSO^3$, $C^6H^5.CH:O + NaHSO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$ usw. Schwefelwasserstoff erzeugt in alkoholischer Lösung amorphen Thiobenzaldehyd: $C^6H^5.CH:S$. Konzentriertes wässeriges Ammoniak wandelt den Benzaldehyd bei längerer Einwirkung in Hydrobenzamid: $(C^6H^5.CH)^3N^2$, um, welches in farblosen, bei 110° schmelzenden, in Wasser unlöslichen Oktaedern kristallisiert. Das Hydrobenzamid zeigt keine basischen Eigenschaften. Beim Kochen mit Wasser oder mit Säuren zerfällt es wieder in Benzaldehyd und Ammoniak. Durch Erhitzen auf 120 bis 130° geht es in das isomere, stark basische, giftige

Amarin über, welches aus Alkohol in farblosen, wasserfrei bei 130° schmelzenden Prismen kristallisiert. Letztere Verbindung entsteht auch beim Einleiten von Ammoniak in alkoholische Benzaldehydlösung. Wird Amarin oder Hydrobenzamid destilliert, so entsteht das um 2 Atome Wasserstoff ärmere, einsäurige Lophin: $C^{21}H^{16}N^2$, welches aus Alkohol in farblosen, bei 275° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das Lophin zeigt die Eigentümlichkeit, beim Schütteln mit alkoholischer Kalilösung im Dunkeln zu leuchten. Die Konstitution dieser Verbindungen kommt wahrscheinlich durch folgende Formeln zum Ausdruck:



Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Benzaldehyd oder von Natriumamalgam auf dessen alkoholische Lösung entstehen neben Benzylalkohol zwei stereoisomere Verbindungen, das Hydrobenzoin und das Isohydrobenzoin: $C^{14}H^{14}O^2$. Das Hydrobenzoin (Toluylenglycol) bildet glänzende, sublimierbare, bei 134° schmelzende Tafeln, das Isohydrobenzoin glänzende, bei 119,5° schmelzende Prismen. Beim Umkristallisieren aus Äther zerfällt das Isohydrobenzoin in eine rechts- und in eine linksdrehende Modifikation (Erlenmeyer). Durch verdünnte Salpetersäure werden die Hydro- und Isohydrobenzoine zu Benzoin: $C^{14}H^{12}O^2$, und Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, oxydiert. Das Benzoin: $C^{14}H^{12}O^2$, entsteht direkt aus Benzaldehyd beim Vermischen desselben mit alkoholischer Cyankaliumlösung; es scheidet sich ferner ab bei der Aufbewahrung des Bittermandelwassers (s. S. 790). Es bildet glänzende, bei 133 bis 134° schmelzende, in Wasser, kaltem Alkohol und Äther schwer lösliche Prismen. Durch Reduktion geht es in Hydrobenzoin: $C^{14}H^{14}O^2$, und Desoxybenzoin: $C^{14}H^{12}O$, durch Oxydation in Benzil: $C^{14}H^{10}O^2$, über. Das Desoxybenzoin bildet farblose, bei 60° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Tafeln; das Benzil sechsseitige, bei 90° schmelzende, in Wasser unlösliche Prismen. Die Beziehungen zwischen Benzaldehyd, Hydrobenzoin, Benzoin, Desoxybenzoin und Benzil lassen sich durch nachstehende Formeln ausdrücken:



Hydroxylamin führt den Benzaldehyd in verdünnt alkoholischer Lösung in das bei 35° schmelzende, nicht direkt destillierbare α-Benzaldoxim: C^6H^5—CH═N . OH, über. Letzteres geht durch Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in das bei 125° schmelzende β-Benzaldoxim über. Anilin liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd Benzyliden-Anilin: C^6H^5—CH═N—C^6H^5, welches in gelben, bei 45° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Anwendung. Der künstlich dargestellte Benzaldehyd, welcher gewöhnlich chlorhaltig ist, diente früher zur Herstellung von Bittermandelöl- oder Malachitgrün. Beträchtliche Mengen davon finden jetzt in der Likörfabrikation und namentlich zu Parfümeriezwecken Verwendung. Über die Prüfung desselben siehe Bittermandelöl.

Benzoyl-Acetylsuperoxyd: $\left.\begin{matrix} C^6H^5 . CO \\ CH^3 . CO \end{matrix}\right\} O^2$, entsteht durch freiwillige Oxydation eines Gemisches aus gleichen Teilen Benzaldehyd und

Essigsäureanhydrid durch den Sauerstoff der Luft. Hierbei scheint zunächst Benzaldehydsuperoxyd: $C^6H^5-CH:O.O^2$, gebildet zu werden, welches dann eine Acetylierung erleidet. Farblose, bei 40° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Kristalle, welche in wässeriger Lösung, ähnlich wie H^2O^2, stark oxydierend wirken. Als Antisepticum: Benzozon, Acetozon, empfohlen.

Benzyliden-Phenylhydrazin: $C^6H^5-CH:N-NH.C^6H^5$. Benzaldehyd und Phenylhydrazin verbinden sich direkt unter lebhafter Wärmeentwickelung. Unter Abspaltung von Wasser bildet sich öliges, in der Kälte erstarrendes Benzyliden-Phenylhydrazin. Ein Zusatz von 2 bis 3 Volumen Alkohol mäßigt die Reaktion (s. auch S. 793). Aus absolutem Alkohol umkristallisiert, resultiert es in glänzenden, bei 152,5° schmelzenden, unzersetzt destillierbaren Blättchen. Dieselben sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Benzol, schwer löslich in Äther.

Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5-CH<^{OH}_{CN}$, Benzaldehydcyanhydrin, Mandelsäurenitril, Benzylidencyanhydrin, bildet den wesentlichen Bestandteil des Bittermandelöles (s. unten), sowie den wirksamen Bestandteil des Bittermandelwassers (s. S. 788), Kirschlorbeerwassers (s. S. 793) usw. Synthetisch entsteht derselbe durch Digestion von Benzaldehyd mit 20proz. Blausäure oder durch Übergießen von fein gepulvertem, mit Wasser durchfeuchtetem Cyankalium mit Benzaldehyd (je 1 Mol.) und allmähliches Zusetzen der zur Zersetzung des Cyankaliums erforderlichen Menge starker Salzsäure. Das gebildete Benzylidencyanhydrin ist schließlich mit Äther auszuschütteln und die Lösung bei mäßiger Wärme von Äther zu befreien. Gelbe, in Wasser schwer lösliche, in Äther und Alkohol lösliche, bei —10° erstarrende, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit von 1,124 spez. Gew. Bei 170° zerfällt das Benzylidencyanhydrin in Benzaldehyd und Cyanwasserstoff.

Das nach obigen Angaben synthetisch dargestellte Benzylidencyanhydrin ist optisch inaktiv; das durch Emulsion aus Amygdalin bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure gebildete dagegen schwach rechtsdrehend (K. Feist). Letztere Form (d-) entsteht auch, wenn Benzaldehyd und Cyanwasserstoff bei Gegenwart von Emulsin aufeinander einwirken (L. Rosenthaler). Links-Benzylidencyanhydrin entsteht bei 48stündiger Einwirkung von Emulsin auf eine Lösung von 6,6 g inaktiven (d-, l-) Benzaldehydcyanhydrins in 10 g Alkohol und 300 g Wasser bei 20°, wenn durch die Mischung ein Luftstrom gesaugt wird (K. Feist).

Durch Zink und Salzsäure wird Benzaldehydcyanhydrin zu Phenyläthylamin: $C^6H^5.C^2H^4.NH^2$ (s. Amygdalin), reduziert. Rauchende Salzsäure führt es bei gewöhnlicher Temperatur in Mandelsäureamid: $C^6H^5-CH(OH)-CO.NH^2$, über; farblose, bei 190° schmelzende Nadeln. Durch Kochen oder Eindampfen mit Salzsäure resultiert Mandelsäure (s. dort), durch Einwirkung von Ammoniak öliges, leicht zersetzbares Phenylamidoessigsäurenitril: $C^6H^5-CH(NH^2).CN$.

Bittermandelöl.

Oleum amygdalarum amararum aethereum.

Geschichtliches. Die Giftigkeit des Bittermandelöles scheint zuerst von Murray (1784) konstatiert zu sein. Martrès beobachtete i. J. 1803, daß in den bitteren Mandeln außer Blausäure und einem fetten Öl noch ein äthe-

risches Öl vorhanden ist. Die aus diesem ätherischen Öl entstehende Säure erkannte später (1823) Stange als Benzoesäure (vgl. Benzaldehyd und Bittermandelwasser).

Darstellung. Das Bittermandelöl wird aus den vom fetten Öl befreiten bitteren Mandeln oder Pfirsichkernen ebenso dargestellt wie das Bittermandelwasser (s. S. 788), nur fällt der Zusatz von Alkohol zu der zu destillierenden Masse weg und ist gewöhnlich die anzuwendende Wassermenge eine etwas geringere als zu jenem Zwecke. Das mit dem Wasser übergehende, sich allmählich zu Boden senkende Öl wird von dem Wasser mechanisch getrennt und letzteres alsdann, meist nach Zusatz von etwas Chlornatrium, einer nochmaligen Destillation unterworfen, bei der jedoch nur die ersten Anteile aufgefangen werden.

Die Ausbeute an Bittermandelöl ist nur eine geringe, sie beträgt aus 1000 Tln. bitteren Mandeln 6 bis 7 Tle., aus 1000 Tln. Aprikosenkernen 6 bis 10 Tle.

Eigenschaften. Das Bittermandelöl bildet frisch bereitet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche gleichzeitig den Geruch nach Benzaldehyd und Cyanwasserstoff besitzt. Bei der Aufbewahrung nimmt es allmählich eine gelbe bis gelbbraune Färbung und infolge einer Bildung von Benzoesäure stark saure Reaktion an. Im wesentlichen besteht es aus Benzaldehyd und Cyanwasserstoff, welche größtenteils chemisch zu Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^6H^5 . CH:O + HCN$ oder $C^6H^5 . CH<^{OH}_{CN}$, verbunden sind (s. S. 1130). Infolge seines Gehaltes an Cyanwasserstoff wirkt das Bittermandelöl stark giftig. Das Bittermandelöl ist infolge der Destillation mit Wasserdämpfen optisch inaktiv. Sein spez. Gew. schwankt je nach dem Gehalt an HCN; Öl mit 10 Proz. HCN hat ein spez. Gew. von 1,093, mit 1,6 Proz. HCN von 1,053. Der Destillation unterworfen, geht es gegen 180° über, die ersten Anteile des Destillats sind am blausäurereichsten, die zuletzt übergehenden dagegen fast blausäurefrei. Als Rückstand verbleiben, namentlich bei längere Zeit aufbewahrtem Öl, Benzoesäure, Benzoin und harzartige Substanzen. Im Wasser löst es sich im Verhältnis von 1 : 300; in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen in jeder Menge. Gegen Agenzien verhält sich das Bittermandelöl im allgemeinen wie der reine Benzaldehyd, jedoch werden die Reaktionen bisweilen durch die Anwesenheit des Cyanwasserstoffs beeinflußt.

Das Bittermandelöl findet zu arzneilichen Zwecken, in der Likörfabrikation und in der Parfümerie Verwendung.

Prüfung. Das ätherische Bittermandelöl bilde eine farblose oder doch nur schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem, eigenartigem Geruch. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man einen Tropfen des Öles mit Zucker verreibt oder einen Tropfen in Wasser (1 : 300) löst. Sein spez. Gew. schwanke zwischen 1,052 und 1,058. In Wasser getropft, sinke es unter, ohne sich zu trüben, dagegen schwimme es auf einer Kochsalzlösung von 9 bis 10 Proz. Mit Alkohol, Äther und fettem Mandelöl mische es sich klar in jedem Mengenverhältnis. Die alkoholische Lösung besitze neutrale oder doch nur schwach saure Reaktion: Benzoesäure —. Bei der Destillation im Wasserbad verflüchtige sich nichts von dem zu prüfenden Bittermandelöl: Alkohol, Chloroform —. Letztere Beimengungen würden auch das spez. Gew., sowie auch die Löslichkeit in fettem Mandelöl (Alkohol) beeinträchtigen.

Beim Vermischen mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Salpetersäure von 1,42 spez. Gew. löse sich das Bittermandelöl in der Kälte klar und

ohne Gasentwickelung auf. Ein alkoholhaltiges Präparat würde sich hierbei durch eine stürmische Entwickelung roter Dämpfe, fremde Öle durch Abscheidung öliger Tropfen oder harzartiger Massen zu erkennen geben. Mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 oder mit rauchender Salpetersäure läßt sich auf diese Weise noch eine Beimengung von 2 bis 3 Proz. Alkohol nachweisen.

Mit dem zwei- bis dreifachen Volumen einer konzentrierten, frisch bereiteten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt, verwandle sich das Bittermandelöl alsbald in eine feste, kristallinische, durchaus nicht schmierige Masse von Benzaldehyd-Natriumbisulfit: $C^6H^5—CH{<}^{OH}_{SO^3Na} + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Künstlicher Benzaldehyd. Der Nachweis hiervon gründet sich darauf, daß der technisch dargestellte Benzaldehyd gewöhnlich chlorhaltig ist. a) Man imprägniere einen Streifen Fließpapier mit dem zu prüfenden Bittermandelöl, zünde denselben an und halte ihn alsdann derartig unter ein großes Becherglas, dessen Wandungen mit Wasser befeuchtet sind, daß sich der gebildete Ruß darauf niederschlägt. Bei echtem Bittermandelöl zeigt der filtrierte wässerige Auszug dieses Rußbeschlages, auf Zusatz von salpetersäurehaltiger Silbernitratlösung, keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung, wogegen künstliches (chlorhaltiger Benzaldehyd) eine mehr oder minder starke Ausscheidung von Chlorsilber verursacht (Schimmel). b) 0,5 bis 1 g Bittermandelöl werde in etwa 10 ccm Wasser suspendiert, die Mischung mit 2 bis 3 g chlorfreien Natriumcarbonats und hierauf, unter gelindem Erwärmen, mit so viel chlorfreier Kaliumpermanganatlösung von etwa 5 Proz. versetzt, bis der Bittermandelölgeruch nahezu verschwunden ist. Nach dem Verschwinden der Permanganatfärbung werde filtriert, das farblose, alkalisch reagierende Filtrat zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht und der wässerige Auszug desselben, nach dem Übersättigen mit Salpetersäure, schließlich mit Silbernitrat geprüft (vgl. a).

Da jetzt auch chlorfreier künstlicher Benzaldehyd im Handel ist, so würde das Ausbleiben der Chlorreaktion direkt noch kein Beweis für die Echtheit des Bittermandelöls sein.

Nitrobenzol. Um das ätherische Bittermandelöl auf Nitrobenzol zu prüfen, löse man 0,5 bis 1 g in der 20fachen Menge Alkohol, verdünne die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung, füge alsdann etwas Zinkfeile, sowie eine zur Wasserstoffentwickelung erforderliche Menge Schwefelsäure zu und überlasse die Masse einige Stunden sich selbst. Nach beendeter Reduktion befreie man die filtrierte Flüssigkeit durch Eindampfen von Alkohol, teile sie dann in 3 Tle. und führe die auf S. 790 angegebenen Reaktionen aus. Den dritten Teil neutralisiere man mit Natronhydrat und versetze ihn alsdann tropfenweise mit einer Lösung von Natriumhypochlorit. Die Anwesenheit des durch Reduktion aus dem Nitrobenzol gebildeten Anilins wird sich in letzterem Falle durch eine violette Färbung bemerkbar machen.

Zum qualitativen Nachweise des Cyanwasserstoffs im Bittermandelöl schüttele man 5 bis 10 Tropfen davon mit der zehnfachen Menge verdünnter Kalilauge, füge etwas Eisenvitriollösung zu, erwärme das Gemisch und setze alsdann etwas Eisenchloridlösung und schließlich Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Bei Anwesenheit von Cyanwasserstoff wird alsdann eine Blaufärbung oder ein blauer Niederschlag von gebildetem Berlinerblau eintreten (s. S. 783).

Soll der Gehalt an Cyanwasserstoff im ätherischen Bittermandelöl quantitativ bestimmt werden, so wäge man sich 0,5 bis 1 g genau davon

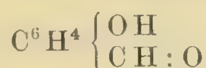
ab, löse es in der 10- bis 20fachen Menge Alkohol, füge zu dieser Lösung 5 ccm chlorfreien Salmiakgeist, sowie nach einigen Minuten die Lösung von 1 g Silbernitrat. Hierauf säuere man die Mischung mit Salpetersäure an, lasse das ausgeschiedene Cyansilber absetzen und sammele es zur Wägung auf einem gewogenen Filter (s. S. 791).

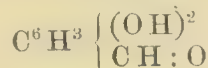
Zur maßanalytischen Bestimmung löse man 0,5 bis 1 g (genau gewogen) in der 20- bis 30fachen Menge Alkohol, verdünne diese Lösung mit Wasser, füge der noch vollständig klaren Mischung einige Tropfen Kalilauge zu (bis zur deutlich alkalischen Reaktion), sowie nach einigen Minuten einige Tropfen Jodkaliumlösung. Hierauf titriere man tropfenweise, unter Umrühren, mit $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung, bis sich in der Flüssigkeit eine bleibende, schwach gelbliche Trübung, die auch auf Zusatz von etwas Alkohol nicht wieder verschwindet, bemerkbar macht. Jedes Cubikcentimeter der hierzu verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung entspricht 0,0054 g HCN (s. S. 792).

Aldehyde: C^8H^8O. Aldehyde der Formel C^8H^8O sind theoretisch vier möglich: Ortho-, Meta-, Para-Tolylaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH:O\end{cases}$ (1, 2), (1, 3), (1, 4), und Phenylacetaldehyd: $C^6H^5—CH^2.CH:O$ (α-Tolylaldehyd). Die Tolylaldehyde werden aus den drei isomeren Xylylchloriden: $C^6H^4\begin{cases}CH^2Cl\\CH^3\end{cases}$, durch Kochen mit Wasser und Bleinitrat (s. S. 1127), der Phenylacetaldehyd durch Destillation eines Gemisches von phenylessigsaurem und ameisensaurem Calcium gewonnen. Diese Aldehyde bilden farblose, dem Benzaldehyd ähnliche Flüssigkeiten, welche bei 200, 199, 204, bzw. 206° sieden.

Cuminaldehyd: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CH:O\end{cases}$ (1, 4) (Cuminol, Para-Isopropylbenzaldehyd), findet sich neben Cymol im römischen Kümmelöl, dem Öl von *Cuminum cyminum*, im flüchtigen Öl der Samen des Wasserschierlings, *Cicuta virosa* (s. S. 1036), sowie in verschiedenen Eucalyptusölen (*E. homastoma, E. odorata. E. oleosa, E. populifera*). Um ihn aus diesen Ölen abzuscheiden, schüttelt man dieselben mit einer konzentrierten Lösung von saurem Natriumsulfit, preßt die sich ausscheidenden Kristalle der Doppelverbindung ab und destilliert sie mit Sodalösung. Der Cuminaldehyd ist ein farbloses, aromatisch riechendes, bei 232° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,972 bei 13°. Durch schwache Oxydationsmittel, wie atmosphärischer Sauerstoff, verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat, wird er in Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$, durch Chromsäure dagegen in Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$, verwandelt. Alkoholische Kalilösung führt ihn in Cuminalkohol (s. S. 1124) und in Cuminsäure über.

II. Oxyaldehyde, Phenolaldehyde.

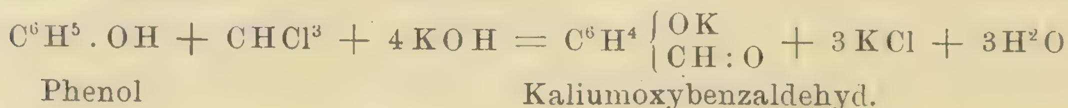

$C^6H^4\begin{cases}OH\\CH:O\end{cases}$
Oxybenzaldehyde


$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CH:O\end{cases}$
Dioxybenzaldehyde.

Die Aldehyde der aromatischen Oxysäuren — Oxyaldehyde — enthalten gleichzeitig die Aldehydgruppe: CH:O, und eine oder mehrere Hydroxylgruppen: OH. Da die Hydroxylgruppen sich im Verein mit der Aldehydgruppe direkt am Benzolkern befinden, so zeigen die Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter der Aldehyde und den der

Phenole — Phenolaldehyde — (s. S. 1125 und 1064). Gegen oxydierend wirkende Agenzien zeigen diese Oxyaldehyde eine größere Beständigkeit als die Aldehyde selbst.

Die Oxyaldehyde werden künstlich dargestellt durch Einwirkung von Chloroform und konzentrierter Kali- oder Natronlauge auf Phenole (Reimer, Tiemann), z. B.:

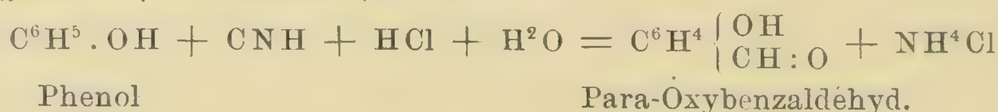


$$C^6H^5 . OH + CHCl^3 + 4KOH = C^6H^4 \begin{cases} OK \\ CH:O \end{cases} + 3KCl + 3H^2O$$

Phenol Kaliumoxybenzaldehyd.

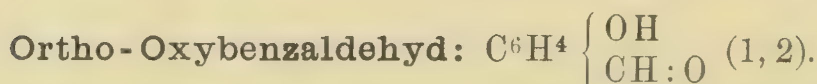
Aus den zunächst gebildeten Alkaliverbindungen können die Aldehyde leicht durch Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther abgeschieden werden.

Auch durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf eine mit wasserfreier Blausäure versetzte Lösung der Phenole in Äther oder Benzol, bei Gegenwart von Chlorzink oder Aluminiumchlorid, werden Oxyaldehyde sehr glatt gebildet (Gattermann), z. B.:



$$C^6H^5 . OH + CNH + HCl + H^2O = C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH:O \end{cases} + NH^4Cl$$

Phenol Para-Oxybenzaldehyd.



Ortho-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CH:O \end{cases}$ (1, 2).

Syn.: *Acidum salicylosum*, Salicylsäurealdehyd, Salicylaldehyd, salicylige Säure.

Der Salicylaldehyd findet sich in den Blüten, den Blättern und dem Wurzelstock von *Spiraea ulmaria* und von anderen krautartigen Spiräaarten (Pagenstecher, Löwig). *Spiraea ulmifolia*, *Sp. opulifolia*, *Sp. acutifolia* und *Sp. laevigata* enthalten nach Wicke keinen Salicylaldehyd. Dagegen kommt Salicylaldehyd ferner vor in der Wurzel und dem Stengel von *Crepis foetida* (Wicke), in dem Kraut von *Monotropa hypopitys* (Winkler), in den frischen Stengeln von *Paeonia officinalis* (Jorissen), sowie in den auf Weiden und Pappeln lebenden Larven von *Chrysomela populi* (Liebig, Enz). Er wird gebildet bei der Oxydation von Saligenin (s. S. 1124), Populin und Salicin, sowie neben Para-Oxybenzaldehyd bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Phenol (s. oben). Auch die Salicylsäure läßt sich durch elektrolytische Reduktion, namentlich bei Gegenwart von Borsäure, in Salicylaldehyd (30 bis 50 Proz.) verwandeln.

Um Salicylaldehyd darzustellen, unterwirft man ein Gemisch aus 3 Tln. Salicin, 3 Tln. $K^2Cr^2O^7$, 36 Tln. Wasser und $4^1/_2$ Tln. H^2SO^4 der Destillation und sammelt das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl (Piria). An Stelle von reinem Salicin kann auch wässeriges Weidenrindenextrakt, *Extractum salicis*, Verwendung finden.

Am leichtesten wird der Salicylaldehyd nach Reimer in folgender Weise dargestellt: Zu einer auf 50 bis 60° erwärmten, in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindlichen Lösung von 20 Tln. Natronhydrat und 10 Tln. Phenol in 30 bis 35 Tln. Wasser läßt man allmählich 15 Tle. Chloroform unter fortwährendem Schütteln fließen. Ist die erste Einwirkung, welche durch Abkühlung zu mäßigen ist, vorüber, so führt man die Einwirkung durch halbstündiges Kochen zu Ende, destilliert dann das unzersetzte Chloroform ab und fügt schließlich Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion zu. Der gebildete, als Öl abgeschiedene Salicylaldehyd wird hierauf

mit Wasserdämpfen überdestilliert, indem man in die mit Salzsäure angesäuerte, zum Sieden erhitzte Masse Wasserdampf eintreten läßt. Der gleichzeitig gebildete Para-Oxybenzaldehyd verbleibt im Destillationsrückstand. Von dem anhaftenden Phenol ist der Salicylaldehyd durch Überführung in die schwer lösliche Doppelverbindung mit saurem Natriumsulfit leicht zu trennen. Zu diesem Zweck löst man ihn in Äther, bzw. schüttelt das wässerige Destillat mit Äther aus, fügt der ätherischen Lösung eine konzentrierte wässerige Lösung von saurem Natriumsulfit zu, schüttelt tüchtig durch sammelt die ausgeschiedene kristallinische Masse, preßt sie und scheidet daraus durch verdünnte Schwefelsäure den Salicylaldehyd ab. Letzterer ist schließlich nach dem Trocknen durch Rektifikation zu reinigen.

Eigenschaften. Der Salicylaldehyd ist eine farblose, aromatisch-bittermandelölartig riechende, brennend schmeckende, ölige Flüssigkeit, welche bei 196° siedet und bei — 20° erstarrt. Das spez. Gew. beträgt bei 15° 1,1725. In Wasser löst er sich in beträchtlicher Menge, und zwar mit neutraler Reaktion. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung intensiv violett. Der Salicylaldehyd vereinigt die Eigenschaften eines Aldehyds und eines Phenols. Mit sauren schwefligsauren Alkalien liefert er daher kristallisierbare Doppelsalze und mit starken Basen in Wasser leicht lösliche Metallverbindungen. Die Kaliumverbindung: $C^6H^4(OK).CH:O$, kristallisiert in quadratischen Tafeln. Jodmethyl führt dieselbe in Methylsalicylaldehyd: $C^6H^4(OCH^3).CH:O$, über; farblose Prismen, die bei 35° schmelzen und bei 238° sieden. Der entsprechend dargestellte Äthylsalicylaldehyd: $C^6H^4(O.C^2H^5).CH:O$, schmilzt bei 20 bis 21° und siedet bei 248°. Alkoholische Kupferacetatlösung scheidet beim Vermischen mit Salicylaldehyd grüne Kristalle der Verbindung $[C^6H^4(CH:O)O]^2Cu$ ab. Durch Reduktion geht der Salicylaldehyd in Saligenin, durch Oxydation in Salicylsäure über. Das durch Einwirkung von Hydroxylamin entstehende Salicylaldoxim: $C^6H^4(OH)CH:N.OH$, bildet weiße, bei 57° schmelzende Nadeln.

Der Salicylaldehyd findet besonders Anwendung zu Parfümeriezwecken.

Chlorsalicylaldehyd: $C^6H^3Cl(OH)-CH:O$, Bromsalicylaldehyd: $C^6H^3Br(OH)-CH:O$, und Jodsalicylaldehyd: $C^6H^3J(OH)-CH:O$, werden durch Oxydation des Chlor-, Brom- und Jodsalicins (s. dort) erhalten. Farblose Nadeln, bei 99°, 104° und 102° schmelzend.

Salicyl-Methylphenylhydrazon: $\begin{matrix}CH^3\\C^6H^5\end{matrix}\!>N-N:CH-C^6H^4.OH$, **Agathin,** entsteht beim Vermischen äquivalenter Mengen von Salicylaldehyd und β-Methylphenylhydrazin (durch Reduktion von Nitrosomethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)NO$, mit Zinkstaub und Essigsäure darstellbar); das erstarrte Reaktionsprodukt ist schließlich aus Alkohol umzukristallisieren. Farb-, geruch- und geschmacklose, bei 74° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther usw. sind.

Meta-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CH:O\end{matrix}\right.$ (1, 3), entsteht bei der Spaltung des Salinigrins (Jowett). Derselbe wird durch Reduktion von Metaoxybenzoësäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung erhalten. Weiße, bei 108° schmelzende Nadeln.

Para-Oxybenzaldehyd: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CH:O\end{matrix}\right.$ (1, 4), findet sich in dem Acaroidharz (Bamberger), sowie im gelben und roten Xanthorrhoeaharz (Tschirch, Hildebrand). Derselbe entsteht, neben Salicylaldehyd, bei der Einwirkung von Chloroform und Natronlauge auf Phenol oder von Blausäure und Salzsäure auf Phenol (s. oben), sowie beim Erhitzen von Anisaldehyd mit Salzsäure auf 200°. Er kristallisiert in farblosen, sublimierbaren, bei 116° schmel-

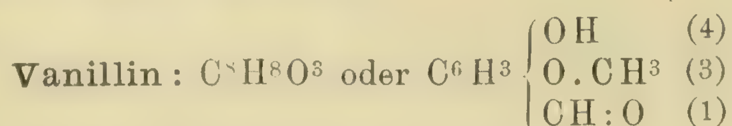
zenden Nadeln, welche leicht in heißem Wasser löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schmutzig violett.

Anisaldehyd: $C^6H^4 \begin{cases} OCH^3 \\ CH:O \end{cases}$ (Methyl-Paraoxybenzaldehyd), findet sich in kleiner Menge im russischen Anisöl (Schimmel). Derselbe wird erhalten beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch von Anisol und wasserfreier Blausäure, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (Gattermann). Derselbe entsteht ferner durch Oxydation des in verschiedenen ätherischen Ölen, namentlich im Anisöl (s. dort), enthaltenen Anethols mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure. 100 g Anethol werden zu diesem Zweck mit einem erkalteten Gemisch von 200 g $K^2Cr^2O^7$, 850 g H^2O und 300 g H^2SO^4 anhaltend geschüttelt, wobei die Temperatur bis gegen 80° steigt. Nach Beendigung der Reaktion scheidet sich der Anisaldehyd als ein Öl ab, welches durch Schütteln mit saurem Natriumsulfit und Zerlegen der hierdurch gebildeten kristallinischen Doppelverbindung mit Natriumcarbonat gereinigt wird (Rossel). Auch durch Oxydation von Anethol oder Estragol durch Ozon wird Anisaldehyd gebildet. Der Anisaldehyd ist ein farbloses, gewürzhaft riechendes, bei 245 bis 246° siedendes, in der Kälte erstarrendes Öl vom spez. Gew. 1,126 bei 15°. Der Anisaldehyd dient unter der Bezeichnung **Aubépine** zu Parfümeriezwecken.

Nach dem Verfahren von Reimer-Tiemann oder dem von Gattermann (s. S. 1134) sind zahlreiche Oxyaldehyde dargestellt, z. B. aus den Kresolen die Homosalicylaldehyde: $C^6H^3(CH^3) \begin{cases} OH \\ CH:O \end{cases}$, und zwar aus 1,2-Kresol: o-Homosalicylaldehyd vom Schmelzp. 17° und o-Homo-p-Oxybenzaldehyd vom Schmelzp. 115°; aus 1,3-Kresol: m-Homosalicylaldehyd vom Schmelzp. 54° und m-Homo-p-Oxybenzaldehyd vom Schmelzp. 110°; aus 1,4-Kresol: p-Homosalicylaldehyd vom Schmelzp. 56°; aus Thymol: p-Thymotinaldehyd vom Schmelzp. 133° und aus Carvacrol der flüssige, mit dem Thymotinaldehyd isomere Carvacrotinaldehyd: $C^6H^2(CH^3)(C^3H^7)(OH)CH:O$.

Dioxybenzaldehyd: $C^6H^3 \begin{cases} (OH)^2 \\ CH:O \end{cases}$ (CH:O:OH:OH=1:3:4), **Protocatechualdehyd**, entsteht beim Erhitzen von Vanillin und von Piperonal oder Opiansäure mit verdünnter Salzsäure auf 200°; ferner bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Brenzcatechin (s. Salicylaldehyd). Er bildet farblose, glänzende, in Wasser 1:20 lösliche, bei 153° schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Die mit dem Protocatechualdehyd isomeren Aldehyde, der Gentisinaldehyd oder Oxysalicylaldehyd: $C^6H^3(OH)^2CH:O$, und der Resorcylaldehyd: $C^6H^3(OH)^2CH:O$, werden durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge oder von Blausäure und Salzsäure (s. S. 1134) auf Hydrochinon, bezüglich auf Resorcin gebildet. Gelbe, bei 99°, bezüglich bei 135° schmelzende Nadeln. Orcylaldehyd: $C^6H^2(CH^3)(OH)^2CH:O$, schmilzt bei 180°. Dem Phloroglucinaldehyd, Pyrogallylaldehyd und Oxyhydrochinonaldehyd kommt je die Formel $C^6H^2(OH)^3CH:O$ zu; die beiden letzteren schmelzen bei 160 bzw. bei 223°.



Vanillin: $C^8H^8O^3$ oder $C^6H^3 \begin{cases} OH & (4) \\ O.CH^3 & (3) \\ CH:O & (1) \end{cases}$

Methylprotocatechualdehyd.

Das Vanillin bildet den riechenden und wirksamen Bestandteil (etwa 2 Proz.) der Vanilleschoten (Gobley, Vée). Es findet sich ferner in sehr

kleiner Menge, vielleicht als Zersetzungsprodukt von Coniferin, in gewissen Rohrzuckern und im Rohspiritus, sowie im Spargel, in *Nigritella suaveolens* (v. Lippmann) und in anderen, besonders exotischen Orchideen, in den weißen Lupinen, im Peru- und im Tolubalsam, in der *Asa foetida* (E. Schmidt) in der Sumatra- (1 Proz.) und Siam-Benzoe (Denner, Rump, Lüdy), im Umbelliferen-Opoponax (Knitl), im Überwallungsharz der Lärche (Bamberger, Landsiedl), in der frischen Lindenrinde (Bräutigam).

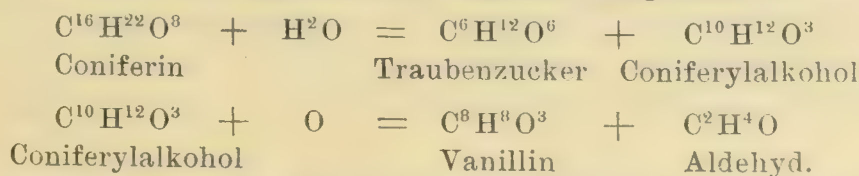
Künstlich entsteht das Vanillin durch Methylierung des Protocatechualdehyds mit Jodmethyl oder mit Dimethylsulfat, durch Zerlegung des Coniferins: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2\,H^{2}O$ (s. unten), durch Oxydation des Eugenols: $C^{10}H^{12}O^{2}$, und Isoeugenols: $C^{10}H^{12}O^{2}$, durch vorsichtige Oxydation des Curcumins, sowie des Harzes des Olivenbaums, des Olivils, und neben dem damit isomeren Methyloxysalicylaldehyd (s. unten), durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol (s. S. 1104). Das Guajacol läßt sich auch in Vanillin überführen, indem man zunächst daraus, entsprechend der Salicylsäure (s. dort), die bei 148 bis 150° schmelzende Guajacolcarbonsäure: $C^{6}H^{3}(OH)(O.CH^{3})CO.OH$, darstellt, in letztere durch Einwirkung von Chloroform und Kalilauge eine Aldehydgruppe einführt und die hierdurch gebildete Aldehydo-Guajacolcarbonsäure: $C^{6}H^{2}(OH)(O.CH^{3})(CH:O)\,CO.OH$, mit der zweifachen Menge Wasser auf 200° erhitzt.

Darstellung. Zur technischen Gewinnung des Vanillins sind zahlreiche Verfahren empfohlen, von denen die wichtigeren Erwähnung finden sollen.

Naturelles Vanillin. Da das in den Vanilleschoten enthaltene Vanillin sich zum Teil an der Außenfläche derselben in Gestalt von glänzenden, weißen Nadeln absetzt, so läßt es sich daraus in kleiner Menge schon auf mechanischem Wege gewinnen. In beträchtlicherer Menge wird es erhalten, wenn man die zerkleinerte Vanille mit Äther auszieht, den ätherischen Auszug durch Abdestillieren von Äther befreit und den hierbei verbleibenden Rückstand, wie unten erörtert, durch Umkristallisation reinigt.

Aus Coniferin. Um das Vanillin aus dem in dem Cambialsaft der Nadelhölzer vorkommenden, der Gruppe der Glycoside angehörenden Coniferin: $C^{16}H^{22}O^{8} + 2\,H^{2}O$ (s. auch dort), darzustellen, löst man 10 Tle. davon in heißem Wasser, läßt die konzentrierte Lösung in einem dünnen Strahl in eine mäßig warme Mischung von 10 Tln. Kaliumdichromat, 15 Tln. Schwefelsäure und 80 Tln. Wasser fließen und erwärmt das Ganze etwa 3 Stunden lang am Rückflußkühler bis zum Sieden. Das hierbei gebildete Vanillin wird alsdann entweder nach der Filtration mit Äther ausgezogen oder direkt durch Destillation mit Wasserdämpfen isoliert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt das Vanillin als ein gelbes, nach einigen Tagen kristallinisch erstarrendes Öl, welches durch Umkristallisation aus Wasser, unter Anwendung einer geringen Menge von Tierkohle, oder aus Ligroin zu reinigen ist (Tiemann, Haarmann).

Bei dieser Bereitungsweise wird das Coniferin durch die Schwefelsäure zunächst in Traubenzucker und Coniferylalkohol gespalten und letzterer alsdann durch das Oxydationsgemisch in Vanillin übergeführt:



$$\underset{\text{Coniferin}}{C^{16}H^{22}O^{8}} + H^{2}O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^{6}H^{12}O^{6}} + \underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}}$$

$$\underset{\text{Coniferylalkohol}}{C^{10}H^{12}O^{3}} + O = \underset{\text{Vanillin}}{C^{8}H^{8}O^{3}} + \underset{\text{Aldehyd.}}{C^{2}H^{4}O}$$

Aus Eugenol. Zur Darstellung des Eugenols aus dem ätherischen Gewürznelkenöl, dessen Hauptbestandteil es ausmacht, schüttelt man die

ätherische Lösung des Öles (1:3) mit schwacher Kalilauge und scheidet dann aus der so erzielten wässerigen Lösung von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^2$, das Eugenol durch Salzsäure ab. Die dem Eugenol beigemengten Kohlenwasserstoffe bleiben in dem Äther gelöst. Das reine Eugenol wird hierauf durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in Acetyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^2H^3O)O^2$, eine ölige, bei 270° siedende Flüssigkeit, verwandelt und diese in sehr verdünnter Lösung mit einer sehr schwachen Lösung von Kaliumpermanganat oxydiert. Nach beendeter Oxydation wird die Flüssigkeit filtriert, alsdann mit Kalihydrat alkalisch gemacht und eingedampft, um das zunächst gebildete Acetylvanillin in Vanillin überzuführen. Letzteres wird schließlich, nach dem Ansäuern der Flüssigkeit, durch Ausschütteln mit Äther isoliert. Neben Vanillin wird hierbei stets etwas Vanillinsäure (s. unten) und Vanilloylcarbonsäure: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)CO—CO.OH$ (Schmelzp. 133°), gebildet. Die Vanillinsäure wird von dem Vanillin durch Schütteln der ätherischen Lösung mit einer wässerigen Lösung von saurem Natriumsulfit, die das Vanillin und die Vanilloylcarbonsäure aufnimmt, getrennt.

Die Oxydation des Acetyl-Isoeugenols zu Acetylvanillin vollzieht sich glatter, wenn dieselbe mit Chromsäure oder Bichromat und Schwefelsäure bei Gegenwart von Sulfanilsäure (s. S. 1047) ausgeführt wird (F. Fritzsche u. Co.)

Die Scheidung des Vanillins von der Vanilloylcarbonsäure, welche bei 140° in CO^2 und Vanillin zerfällt, geschieht durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser und Magnesiumcarbonat, wodurch letztere in die wässerige Lösung geht, oder durch fraktionierte Fällung obiger Lösung in saurem Natriumsulfit mit Alkohol, wobei zuerst die $NaHSO^3$-Verbindung der Vanilloylsäure ausfällt (Tiemann, Reimer, Haarmann).

An Stelle des Acetyleugenols wird auch der Benzyläther des Eugenols und Isoeugenols: $C^{10}H^{11}(C^7H^7)O^2$, sowie das Acetylisoeugenol zur Vanillindarstellung empfohlen. Auch durch elektrolytische Oxydation des Isoeugenols, sowie durch Einwirkung von Ozon auf Eugenol oder Isoeugenol in essigsaurer Lösung soll sich Vanillin technisch darstellen lassen.

Aus Protocatechualdehyd läßt sich Vanillin gewinnen, indem man die Dikaliumverbindung desselben: $C^6H^3(OK)^2CH:O$, mit Jodmethyl (1 Mol.), bei Gegenwart von Alkohol, 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der Rückstand mit Schwefelsäure angesäuert und das gebildete Vanillin mit Äther ausgeschüttelt (Bertram). Auch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Protocatechualdehyd soll Vanillin glatt gebildet werden (Sommer).

Eigenschaften. Das Vanillin kristallisiert in sternförmig gruppierten, angenehm vanilleartig riechenden und schmeckenden Nadeln, welche schwer in kaltem (1:100), leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und in Äther löslich sind. Es schmilzt bei 80 bis 81° und sublimiert bei höherer Temperatur. Das Vanillin zeigt ebenso wie alle aromatischen Oxyaldehyde gleichzeitig den Charakter eines Phenols und eines Aldehyds. Mit Basen liefert es salzartige Verbindungen. Naszierender Wasserstoff führt es in Vanillinalkohol: $C^8H^{10}O^3$, Oxydationsmittel in Vanillinsäure: $C^8H^8O^4$, über, welche beide in farblosen, bei 115°, bezüglich bei 207° schmelzenden Nadeln kristallisieren. Schmelzendes Kalihydrat verwandelt das Vanillin in Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$. Vanillinoxim: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)CH{=}N.OH$, schmilzt bei 117°.

Eisenchlorid färbt das Vanillin und seine Lösung blau. Beim Erwärmen scheiden sich jedoch sofort Nadeln von Dehydrodivanillin: $[C^6H^2(OH)(O.CH^3)CH:O]^2$, ab. Bringt man Vanillin, in wenig Alkohol ge-

löst, mit der doppelten Menge Pyrogallol und hierauf mit starker Salzsäure zusammen, so tritt eine blauviolette Färbung von Pyrogallovanilleïn: $C^{20}H^{18}O^{8}$, ein. Phloroglucin erzeugt unter den gleichen Bedingungen eine feurigrote Färbung von Phloroglucinvanilleïn: $C^{20}H^{18}O^{8}$.

Bestimmung des Vanillins in der Vanille. 3 bis 5 g einer Durchschnittsprobe der Vanille werden fein zerschnitten, mit so viel Seesand verrieben, daß eine lockere, pulverige Masse entsteht, und letztere im Soxhletschen Extraktionsapparat (s. Milch) mit Äther vollständig extrahiert. Der ätherische Auszug wird dann wiederholt mit je 5 ccm gesättigter Natriumbisulfitlösung, die mit gleich viel Wasser verdünnt ist, ausgeschüttelt, und schließlich werden die miteinander gemischten Natriumbisulfitauszüge allmählich mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuß versetzt. Nachdem die Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid nachgelassen hat, leitet man zu dessen vollständiger Entfernung CO^{2} durch die Flüssigkeit und schüttelt endlich das darin gelöste Vanillin mit Äther aus. Die ätherischen, das Vanillin enthaltenden Auszüge sind hierauf durch Destillation bei möglichst niedriger Temperatur (40 bis 50°) von dem größten Teil des Äthers zu befreien, der Destillationsrückstand, unter Nachspülen mit wenig Äther, ist auf ein gewogenes Uhrglas zu gießen, der Äther freiwillig zu verdunsten und der Rückstand über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht zu trocknen (Denner).

Der Wert der Vanille wird jedoch nicht ausschließlich durch den Vanillingehalt derselben bedingt, da auch noch andere darin enthaltene Stoffe dabei in Betracht kommen.

Das Vanillin findet als Ersatz von Vanille Verwendung.

Vanillin-Phenetidin: $C^{6}H^{3}(OH)(O.CH^{3})CH{=}N.C^{6}H^{4}.OC^{2}H^{5}$, durch Erhitzen äquivalenter Mengen Vanillin und p-Phenetidin (s. S. 1083) auf 140° darstellbar. Kristallisiert aus Wasser mit 3 Mol. $H^{2}O$ in feinen, gelben, bei 97° schmelzenden Nadeln (Goldschmidt).

Eupyrin ist das Äthylcarbonat des Vanillin-Phenetidins: $C^{6}H^{3}(O.CH^{3})(O.CO.OC^{2}H^{5})CH{=}N.C^{6}H^{4}.OC^{2}H^{5}$, durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf die Kaliumverbindung desselben darstellbar. Grünlichgelbe, bei 87 bis 88° schmelzende Nadeln (Zimmer).

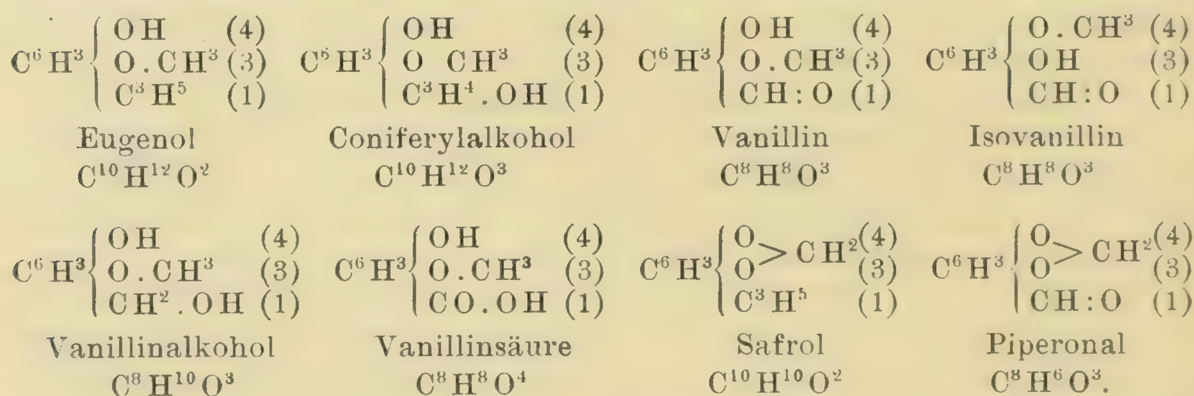
Methylvanillin: $C^{8}H^{7}(CH^{3})O^{3}$, Veratrylaldehyd, und Äthylvanillin: $C^{8}H^{7}(C^{2}H^{5})O^{3}$, entstehen bei der Einwirkung von $CH^{3}J$ oder $(CH^{3})^{2}SO^{4}$, bzw. $C^{2}H^{5}J$ auf Vanillinkalium. Farblose Nadeln, die bei 42 bis 43°, bezüglich bei 64 bis 65° schmelzen.

Ein Isomeres des Vanillins findet sich in der Wurzel einer Chlorovodonart (*Ch. Whiteii*) vor. Farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Tafeln, bei 41 bis 42° schmelzend. Siedep. 258°. In kaltem Wasser ist dasselbe nur wenig löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung rot. Ammoniakalische Silberlösung wird durch diese Verbindung reduziert (Goulding, Pelly).

Isovanillin: $C^{6}H^{3}(OH)(O.CH^{3})CH{:}O$, $(CH{:}O{:}OH{:}O.CH^{3}=1{:}3{:}4)$, entsteht neben Protocatechualdehyd beim Erhitzen von Opiansäure mit Salzsäure auf 160 bis 170°, sowie durch Oxydation von Hesperetinsäure. Auch beim Erhitzen der Monokaliumverbindung des Protocatechualdehyds mit Jodmethyl in alkoholischer Lösung wird Isovanillin gebildet. Glasglänzende, bei 116 bis 117° schmelzende, monokline Säulen. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Methyloxysalicylaldehyd: $C^{6}H^{3}(OH)(O.CH^{3})CH{:}O$, $(CH{:}O{:}OH{:}O.CH^{3}=1{:}2{:}3)$, entsteht neben Vanillin bei der Einwirkung von Chloroform und Kalilauge auf Guajacol. Gelbes, bei 264 bis 268° siedendes Öl. Wird durch Eisenchlorid in verdünnt alkoholischer Lösung grün gefärbt.

Piperonal: $C^6H^3\left(\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH^2\right)CH:O$, Methylenprotocatechualdehyd, **Heliotropin**, findet sich in geringer Menge in der breiten brasilianischen Vanille, sowie nach Schneegans und Gerock in Spuren, neben Vanillin, in dem ätherischen Öl der Blüten von *Spiraea ulmaria*. Dasselbe wird durch vorsichtige Oxydation von Piperinsäure, von Safrol und von Isosafrol (s. dort) durch Kaliumpermanganat, durch Oxydation von Safrol und von Isosafrol in der Wärme mit Ozon, sowie durch zehnstündiges Erhitzen von Protocatechualdehyd (2 Mol.) mit Kalilauge (6 Mol. KOH) und Methylenjodid (3 Mol.), bei Gegenwart von Methylalkohol, auf 100° gebildet (Wegscheider). Zur Darstellung des Piperonals im kleinen löst man 1 Tl. piperinsaures Kalium (s. Piperin) in 24 Tln. heißen Wassers, fügt allmählich eine Lösung von 2 Tln. Kaliumpermanganat in 40 Tln. Wasser zu und destilliert die schwarzbraune Mischung unter Einleiten von Wasserdämpfen. Aus dem Destillat scheidet sich das Piperonal beim Erkalten größtenteils aus, der Rest kann durch Ausschütteln mit Äther gewonnen werden (Fittig). Farblose, glänzende, heliotropartig riechende, bei 37° schmelzende Kristalle, welche sich in 500 bis 600 Tln. kalten Wassers lösen. Durch Reduktion entsteht aus Piperonal Piperonylalkohol: $C^8H^8O^3$, Schmelzp. 51°, durch Oxydation Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$, farblose Nadeln vom Schmelzp. 228°. Das durch Oxydation von Safrol und von Isosafrol (s. dort) technisch dargestellte Piperonal findet unter der Bezeichnung „Heliotropin" zu Parfümeriezwecken Verwendung.



$C^6H^3\begin{cases} OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ C^3H^5 & (1)\end{cases}$ Eugenol $C^{10}H^{12}O^2$

$C^6H^3\begin{cases} OH & (4)\\ O\,CH^3 & (3)\\ C^3H^4.OH & (1)\end{cases}$ Coniferylalkohol $C^{10}H^{12}O^3$

$C^6H^3\begin{cases} OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CH:O & (1)\end{cases}$ Vanillin $C^8H^8O^3$

$C^6H^3\begin{cases} O.CH^3 & (4)\\ OH & (3)\\ CH:O & (1)\end{cases}$ Isovanillin $C^8H^8O^3$

$C^6H^3\begin{cases} OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CH^2.OH & (1)\end{cases}$ Vanillinalkohol $C^8H^{10}O^3$

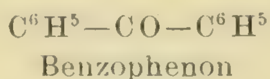
$C^6H^3\begin{cases} OH & (4)\\ O.CH^3 & (3)\\ CO.OH & (1)\end{cases}$ Vanillinsäure $C^8H^8O^4$

$C^6H^3\begin{cases} \begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH^2 & \begin{smallmatrix}(4)\\(3)\end{smallmatrix}\\ C^3H^5 & (1)\end{cases}$ Safrol $C^{10}H^{10}O^2$

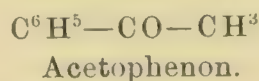
$C^6H^3\begin{cases} \begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}>CH^2 & \begin{smallmatrix}(4)\\(3)\end{smallmatrix}\\ CH:O & (1)\end{cases}$ Piperonal $C^8H^6O^3$.

m) Aromatische Ketone.

Die aromatischen Ketone stellen sich im allgemeinen bezüglich ihrer Bildungsweisen und bezüglich ihrer Eigenschaften den Ketonen der Fettkörperklasse (s. S. 366 u. f.) zur Seite. In den eigentlichen aromatischen Ketonen sind zwei einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste (Aryle) durch CO verbunden, wogegen in den gemischten aromatischen Ketonen einwertige aromatische Kohlenwasserstoffreste (Aryle) mit einwertigen Alkoholradikalen der Fettkörperklasse (Alkylen) durch CO verbunden sind, z. B.:

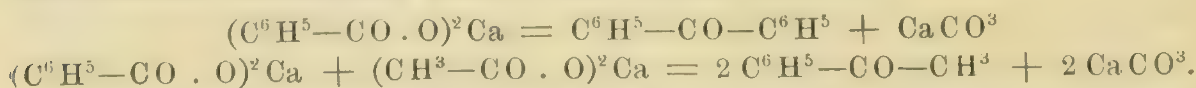


$C^6H^5-CO-C^6H^5$
Benzophenon



$C^6H^5-CO-CH^3$
Acetophenon.

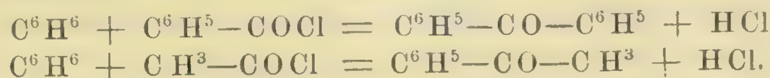
Die aromatischen Ketone entstehen durch trockene Destillation der Calciumsalze einbasischer aromatischer Säuren, bezüglich von Gemischen der Calciumsalze aromatischer Säuren und Fettsäuren, z. B.:



$$(C^6H^5-CO.O)^2Ca = C^6H^5-CO-C^6H^5 + CaCO^3$$
$$(C^6H^5-CO.O)^2Ca + (CH^3-CO.O)^2Ca = 2\,C^6H^5-CO-CH^3 + 2\,CaCO^3.$$

Sie werden ferner gebildet bei der Einwirkung von Säurechloriden oder von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, welches die Bildung von Säurechloriden ver-

anlaßt (s. S. 1143), auf das Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Eisenchlorid (Friedel, Crafts), z. B.:



$$C^6H^6 + C^6H^5-COCl = C^6H^5-CO-C^6H^5 + HCl$$
$$C^6H^6 + CH^3-COCl = C^6H^5-CO-CH^3 + HCl.$$

Benzophenon: $C^6H^5-CO-C^6H^5$, Diphenylketon, wird am leichtesten erhalten durch trockene Destillation von benzoesaurem Calcium oder durch Zusatz von $AlCl^3$ zu einer Lösung von $COCl^2$ in Benzol (Friedel, Crafts). Farblose oder schwach gelbliche, rhombische Säulen, die bei 48 bis 49° schmelzen. Beim Kochen und darauf folgenden Destillieren geht das Benzophenon in eine labile, bei 26 bis 27° schmelzende monokline Modifikation über. Es siedet bei 296°. In Wasser ist es unlöslich. Natriumamalgam führt es in Benzhydrol: $(C^6H^5)^2CH.OH$, über, farblose, bei 68° schmelzende Nadeln. Benzophenonoxim: $(C^6H^5)^2C{=}N.OH$, schmilzt bei 140°. Durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor geht das Benzophenon in Diphenylmethan: $CH^2(C^6H^5)^2$, über.

Acetophenon: $C^6H^5-CO-CH^3$, Methylphenylketon, wird am leichtesten durch Kochen von 10 Tln. Benzol, 1 Tl. Acetylchlorid und 2 Tln. $AlCl^3$ und Rektifikation des Reaktionsprodukts gewonnen. Siehe auch oben. Farblose, bei 20,5° schmelzende Blätter. Es siedet bei 202°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es CO^2 und Benzoesäure, bei der Oxydation mit Ferricyankalium oder verdünnter, kalter Kaliumpermanganatlösung Phenylglyoxylsäure: $C^6H^5-CO-CO.OH$; kristallinische, bei 65 bis 66° schmelzende Masse. Bei der Reduktion entsteht Phenyläthylalkohol: $C^6H^5-CH.OH-CH^3$; farblose, bei 203° siedende Flüssigkeit. Hydroxylamin liefert das Acetoxim: $C^6H^5-C(N.OH)-CH^3$, als farblose, bei 59° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder von Salzsäure in Eisessiglösung geht dieses Oxim durch molekulare Umlagerung in Acetanilid über (Beckmannsche Umlagerung).

Brom-Acetophenon: $C^6H^5-CO-CH^2Br$, Phenacylbromid, schmilzt bei 50°; Amido-Acetophenon: $C^6H^4(NH^2)-CO-CH^3$ (1,4), bei 106°.

Das Acetophenon wird unter der Bezeichnung „**Hypnon**" als Hypnoticum arzneilich angewendet.

Hypnoacetin: $(C^2H^3O)NH-C^6H^4.O.CH^2-CO-C^6H^5$, wird ein Einwirkungsprodukt von Bromacetophenon: $CH^2Br-CO-C^6H^5$, auf die Kaliumverbindung des Acetyl-p-Amidophenols: $(C^2H^3O)NH-C^6H^4.OH$, genannt. Farblose, durchsichtige, gegen 160° schmelzende Blättchen, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Acetophenon-Phenetidin: $\begin{matrix}C^6H^5\\CH^3\end{matrix}{>}C{=}N.C^6H^4.OC^2H^5$, **Malarin**, wird durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Acetophenon und p-Phenetidin (s. S. 1083) erhalten. Gelbliche, bei 88° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Kommt auch als citronensaures Salz, welches sich in etwa 800 Tln. Wasser löst, in den Handel (Valentiner).

Ortho-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4-CO-CH^3$, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Öles der Rinde und des Holzes von *Chione glabra* (Dunstan, Henry). Aromatisch und zugleich fäkalartig riechende, bei 213° siedende Flüssigkeit.

Dioxyacetophenon: $\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}{>}C^6H^3-CO-CH^3$, Resacetophenon, bildet weiße, rhombische Blättchen, welche bei 142° schmelzen und sich leicht in heißem Wasser und anderen Lösungsmitteln auflösen. Zur Darstellung

desselben wird 1 Tl. Resorcin mit $1\frac{1}{2}$ Tln. $ZnCl^2$ und $1\frac{1}{2}$ Tln. Eisessig kurze Zeit auf 145 bis 150° erhitzt und werden die auf Zusatz von Wasser sich ausscheidenden Kristalle aus heißer, verdünnter Salzsäure umkristallisiert (Nencki, Sieber).

Paeonol: $\begin{matrix}(1) & CH^3.O \\ (3) & HO\end{matrix}\!\!>C^6H^3{-}CO{-}CH^3$ (4), Methyl-Resacetophenon, findet sich in der Wurzelrinde der in China und Japan als Arzneimittel gebrauchten Wurzelrinde von *Paeonia Moutan*, der es durch Äther entzogen werden kann. Synthetisch wird es durch Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von Resacetophenon (1 Mol.) mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) erhalten. Farblose, aromatisch riechende, bei 50° schmelzende Nadeln, die in Wasser sehr wenig löslich sind (Nagai).

Trioxyacetophenon s. S. 1120.

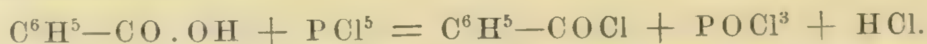
n) Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren leiten sich von dem Benzol und seinen Homologen durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, in einer ähnlichen Weise ab, wie die Säuren der Fettkörperklasse von dem Sumpfgas und dessen Homologen (s. S. 375). Je nach der Anzahl der vorhandenen Carboxylgruppen unterscheidet man auch bei den aromatischen Säuren zwischen ein-, zwei-, drei- und mehrbasischen, oder zwischen Mono-, Di-, Tri- und Polycarbonsäuren, z. B.:

$C^6H^5{-}CO.OH$	$C^6H^4(CO.OH)^2$	$C^6H^3(CO.OH)^3$	$C^6(CO.OH)^6$
Einbas. Säure	Zweibas. Säure	Dreibas. Säure	Sechsbas. Säure
Monocarbonsäure	Dicarbonsäure	Tricarbonsäure	Hexacarbonsäure.

Die aromatischen Säuren sind feste, kristallisierbare, zum Teil sublimierbare Stoffe, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Durch Reduktion mittels Natriumamalgam oder Zinkstaub werden einige derselben zu Aldehyden, bezüglich Alkoholen reduziert. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure führt sie beim Erhitzen in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe über. Letztere Verbindungen werden auch gebildet, wenn man die aromatischen Säuren mit Natronkalk erhitzt (siehe S. 1029 und 1032).

Phosphorpentachlorid führt die aromatischen Säuren in Säurechloride über, z. B.:



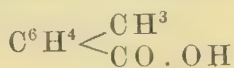
$$C^6H^5{-}CO.OH + PCl^5 = C^6H^5{-}COCl + POCl^3 + HCl.$$

Die Wasserstoffatome des in den aromatischen Säuren enthaltenen Benzolkerns können mit derselben Leichtigkeit wie die des Benzols selbst durch Chlor, Brom, Jod, sowie durch die Gruppen NO^2, NH^2, SO^3H, OH, N^2 (Diazogruppe) ersetzt und jene Säuren hierdurch in substituierte aromatische Säuren übergeführt werden.

I. Einbasische Säuren.
(Monocarbonsäuren.)

$C^6H^5-CO.OH$	$C^7H^7-CO.OH$	$C^8H^9-CO.OH$	$C^9H^{11}-CO.OH$
Benzoesäure	Tolylsäuren	Mesitylsäuren	Durylsäure
	Phenylessigs.	Xylylsäuren	Cuminsäure.
		Äthylbenzoes.	
		Phenylpropions.	

Die in vorstehenden Säuren enthaltene Carboxylgruppe kann entweder direkt an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden sein: Benzolcarbonsäuren, oder sie befindet sich in einer der Fettkörperklasse angehörenden Seitenkette: Arylfettsäuren, z. B.:


$C^6H^4<^{CH^3}_{CO.OH}$
Tolylsäure


$C^6H^5-CH^2-CO.OH$
Phenylessigsäure.

Die Benzolcarbonsäuren sind im allgemeinen beständiger und reaktionsfähiger als die damit isomeren, die Carboxylgruppe in der Seitenkette enthaltenden Verbindungen. Letztere lösen sich leichter in Wasser und besitzen einen niedrigeren Schmelzpunkt als erstere.

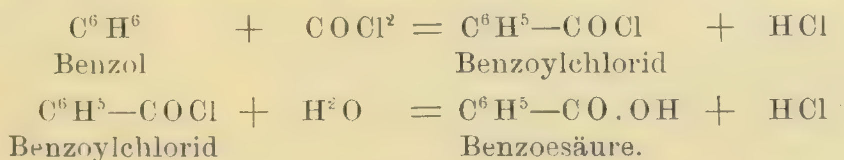
Von obigen einbasischen Säuren ist bisher nur die Benzoesäure im freien Zustand und in Gestalt von Äthern präexistierend in der Natur aufgefunden worden. Phenylessigsäure und Phenylpropionsäure entstehen bei der Fäulnis der Eiweißstoffe. Künstlich können diese Säuren dagegen auf mannigfache Weise erzeugt werden. Von den zahlreichen allgemeinen Bildungsweisen dieser einbasischen aromatischen Säuren mögen im nachstehenden nur die wichtigsten Erwähnung finden:

1. Entsprechend den einbasischen Fettsäuren (s. S. 197 und 377) durch Oxydation der korrespondierenden einatomigen primären aromatischen Alkohole und der entsprechenden aromatischen Aldehyde.

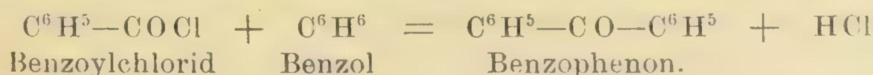
2. Durch Zersetzung aromatischer Nitrile durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung oder mit starker Salzsäure (s. S. 377).

3. Durch Oxydation der Alkylbenzole mit verdünnter Salpetersäure (s. S. 1033).

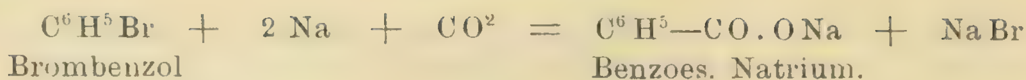
4. Durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd: $COCl^2$, auf Benzol und seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es entstehen hierbei zunächst die Chloride der betreffenden Säuren, welche dann durch Kochen mit Wasser in die Säure selbst verwandelt werden (Friedel, Crafts), z. B.:


$$\underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} + COCl^2 = \underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5-COCl} + HCl$$
$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5-COCl} + H^2O = \underset{\text{Benzoesäure.}}{C^6H^5-CO.OH} + HCl$$

Neben den Säurechloriden entstehen hierbei auch aromatische Ketone (s. S. 1141), indem erstere unter diesen Bedingungen mit unverändertem Kohlenwasserstoff in weitere Reaktion treten, z. B.:


$$\underset{\text{Benzoylchlorid}}{C^6H^5-COCl} + \underset{\text{Benzol}}{C^6H^6} = \underset{\text{Benzophenon.}}{C^6H^5-CO-C^6H^5} + HCl$$

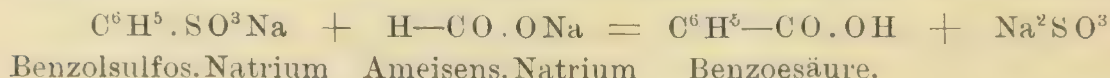
5. Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und CO^2 auf die Brom- oder Jodsubstitutionsprodukte aromatischer Kohlenwasserstoffe (Kekulé), z. B.:



$$C^6H^5Br + 2\,Na + CO^2 = C^6H^5{-}CO.ONa + NaBr$$

Brombenzol — Benzoes. Natrium.

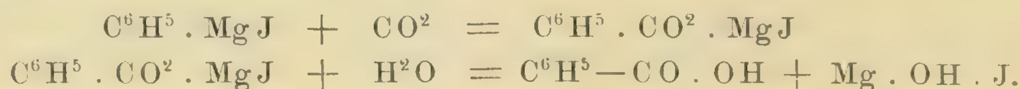
6. Durch Schmelzen der Natrium- oder Kaliumsalze der Sulfosäuren aromatischer Kohlenwasserstoffe mit ameisensaurem Natrium (V. Meyer), z. B.:



$$C^6H^5.SO^3Na + H{-}CO.ONa = C^6H^5{-}CO.OH + Na^2SO^3$$

Benzolsulfos. Natrium — Ameisens. Natrium — Benzoesäure.

7. Durch Einwirkung von CO^2 auf die Arylmagnesiumjodide (Grignard) und Behandeln der hierbei entstehenden Produkte mit einer verdünnten Mineralsäure (s. S. 377), z. B.:



$$C^6H^5.MgJ + CO^2 = C^6H^5.CO^2.MgJ$$

$$C^6H^5.CO^2.MgJ + H^2O = C^6H^5{-}CO.OH + Mg.OH.J.$$

Benzoesäure: $C^7H^6O^2$ oder $C^6H^5{-}CO.OH$.

Molekulargewicht: 122 (*122,05 O=16*).

(In 100 Teilen, C: 68,83; H: 4,95; O: 26,22.)

Acidum benzoicum, Phenylameisensäure.

Geschichtliches. Die Benzoesäure wird schon von Blaise de Vigenère in seinem *Traité du feu et du sel* (1608) erwähnt. Kurze Zeit darauf gab Turquet de Mayerne eine Anleitung zur Darstellung derselben aus Benzoeharz durch Sublimation — *Flores Benzoës* —. Ihre Bereitung auf nassem Wege, durch Kochen von Benzoeharz mit Kalkmilch und Zerlegen des so gebildeten Kalksalzes durch Salzsäure, lehrte Scheele im Jahre 1775. Als Säure wurde sie von Lemery (1675) und später von Lichtenstein (1782) charakterisiert. Liebig (1829) unterschied die Benzoesäure von der Hippursäure, mit der sie längere Zeit identifiziert wurde, und stellte in Gemeinschaft mit Wöhler (1832) ihre Zusammensetzung fest.

Vorkommen. Die Benzoesäure findet sich teils im freien Zustand, teils als zusammengesetzte Äther in Benzoeharz (bis zu 24 Proz.), im Perubalsam (Trog), im Tolubalsam (Busse, Oberländer), im Drachenblut, im Acaroidharz (Stenhouse), im Meccabalsam und in anderen Harzen. Auch im Castoreum (Wöhler), als Ester in dem Ilang-Ilangöl (Gal), in dem Tuberosenblütenöl (Schimmel u. Co.), in der Cotorinde (als Methylester; Hesse), in den Preißelbeeren (Löw), in dem Waldmeister (Vogel), in dem Steinklee, in *Holcus odoratus*, *Anthoxantum odoratum* (Vogel), in den Früchten von *Siliqua dulcis* (Grünzweig) und in verschiedenen anderen Pflanzen ist Benzoesäure frei und als Ester aufgefunden worden.

Bildung. Die Benzoesäure tritt als Zersetzungsprodukt zahlreicher aromatischer Verbindungen auf. Sie entsteht, außer nach den im vorstehenden erörterten allgemeinen Bildungsweisen, durch Oxydation von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Benzylchlorid, Toluol, Zimtsäure, sowie von allen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren, welche sich vom Benzol durch Ersatz von nur einem Wasserstoffatom durch einwertige organische Reste ableiten, mittels verdünnter Salpetersäure oder Chromsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation der Eiweißstoffe, bei der Spaltung der Hippursäure, des

Populins und des Cocaïns, bei der Zersetzung der Phtalsäure, des Benzotrichlorids usw.

Zur Darstellung der Benzoesäure dienen das Benzoeharz, die Hippursäure, die Phtalsäure und für technische Zwecke besonders das Benzotrichlorid.

Darstellung. a) Aus Benzoeharz. Die Darstellung der Benzoesäure aus dem Benzoeharz geschieht entweder durch direkte Sublimation oder auf nassem Wege durch Kristallisation.

1. Sublimierte Benzoesäure; *Acidum benzoïcum sublimatum*, *Flores Benzoës.* Gepulverte, bei 50 bis 60° getrocknete Benzoe — am geeignetsten Palembangbenzoe, die mehr als 10 Proz. Benzoesäure und keine Zimtsäure enthält[1]) — werde mit etwa der gleichen Gewichtsmenge trockenen, grobkörnigen Sandes gemischt und dieses Gemisch alsdann in einer 1 cm dicken Schicht auf dem Boden eines flachen, mit Rand versehenen, eisernen oder dünnen irdenen Gefäßes ausgebreitet. Über letzteres lege man sodann eine Scheibe porösen oder fein durchlöcherten Papiers, um das Zurückfallen der sublimierten Kristalle in das erweichte Benzoeharz zu verhüten, und überdecke hierauf das Sublimationsgefäß durch Binden oder Kleben mit einem kegelförmigen, aus festem, dichtem Papier gefertigten, geräumigen Hut. Den auf diese Weise vorgerichteten Apparat stelle man auf ein flaches Sandbad oder senke ihn geeigneter in ein Luftbad ein (Fig. 96) und erhitze hierauf das Benzoegemisch langsam und anhaltend auf 150 bis 180°. Die sublimierten Benzoesäurekristalle setzen sich größtenteils auf der Innenseite des Papierhutes an und können daher nach Beendigung der Sublimation und nach dem Erkalten des Apparates leicht gesammelt werden. An Stelle des Papierhutes kann auch ein Zylinder oder ein geräumiger Kasten aus Pappe oder aus Holz, welcher auf das Sublimationsgefäß mittels eines Weißblechansatzes aufzukleben ist (Fig. 97), Verwendung finden.

Fig. 96.

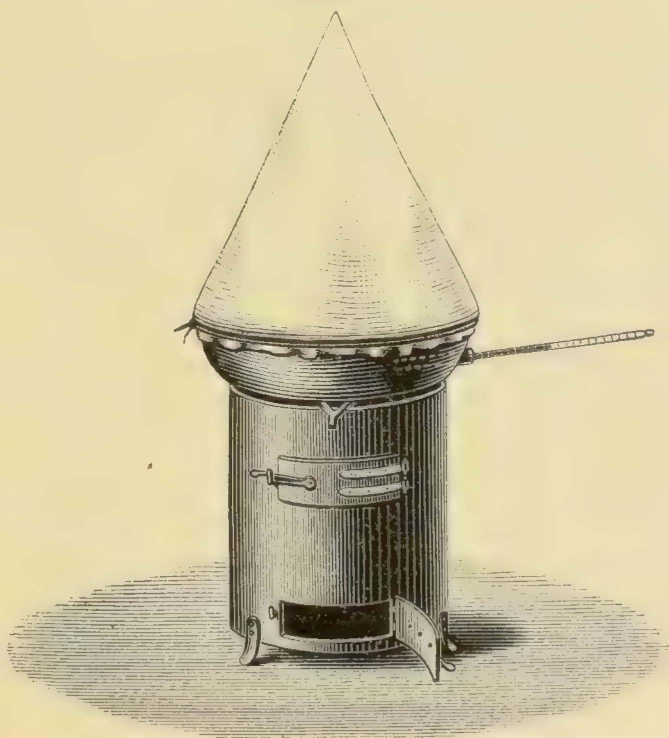
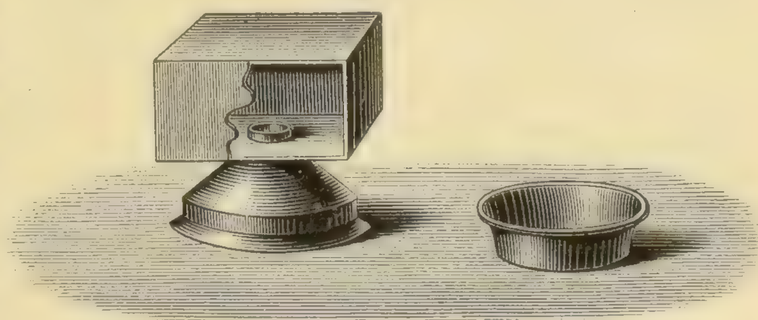


Fig. 97.



[1]) Die *Pharm. germ.* läßt nur Siambenzoe hierzu verwenden.

Obschon die Benzoesäure bereits bei 120 bis 121° schmilzt und bei 145° lebhaft sublimiert, ist zu ihrer Gewinnung aus Benzoeharz doch ein anhaltendes Erhitzen auf 150 bis 180° erforderlich, da das erweichende Benzoeharz die Benzoesäure einhüllt. Eine Temperatur über 180° ist bei der Sublimation möglichst zu vermeiden, da anderenfalls die sublimierende Benzoesäure durch empyreumatische Zersetzungsprodukte des Benzoeharzes leicht braun gefärbt wird. Auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln ist es unmöglich, durch direkte Sublimation die gesamte Menge der Benzoesäure zu gewinnen, welche in dem angewendeten Harz enthalten ist. Die Ausbeute ist je nach der Qualität des verwendeten Benzoeharzes eine wechselnde. Da es Benzoearten gibt, die wenig oder gar keine Benzoesäure, sondern an deren Stelle Zimtsäure enthalten, so ist es bisweilen von Wichtigkeit, sich durch einen Vorversuch von der Qualität derselben zu überzeugen. Zu diesem Zwecke unterwerfe man eine kleine Probe der zu prüfenden Benzoe zwischen zwei Uhrgläsern, welche durch eine Scheibe porösen Filtrierpapieres voneinander getrennt sind, auf dem Sandbade oder im Luftbade der Sublimation und bestimme hierdurch annähernd die zu erwartende Ausbeute.

Zweckmäßiger (allerdings nicht den Vorschriften der *Pharm. germ.* entsprechend) läßt sich die sublimierte Benzoesäure darstellen, indem man dieselbe der Benzoe zunächst auf nassem Wege (s. unten) entzieht, sie nach dem Trocknen mit einer gleichen Gewichtsmenge trockenen, gepulverten Benzoeharzes mischt und dieses Gemenge dann, wie oben erörtert, der Sublimation unterwirft.

Bei der Darstellung der sublimierten Benzoesäure im großen pflegt man die Überführung der Benzoesäuredämpfe in die Kondensationsapparate durch Einleiten eines Luftstromes in das Sublimationsgefäß zu beschleunigen.

2. Auf nassem Wege, durch Kristallisation dargestellte Benzoesäure, *Acidum benzoïcum crystallisatum.* 4 Tle. gepulverten Benzoeharzes (Palembangbenzoe) werden mit 1 bis $1^1/_2$ Tln. Ätzkalk, welcher zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Calciumhydroxyd verwandelt ist, innig gemischt und mit 40 bis 50 Tln. Wasser einige Zeit digeriert. Hierauf koche man das Gemisch, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers und unter häufigem Umrühren, etwa eine Stunde lang, koliere sodann die Masse, koche den Rückstand, nachdem er sorgfältig zerrieben ist, noch einmal mit 20 bis 30 Tln. Wasser aus und wasche das Ungelöste mit heißem Wasser nach. Die auf diese Weise erzielten Lösungen von benzoesaurem Calcium:

$$\underset{\text{Benzoesäure}}{2\,C^6H^5\text{—}CO.OH} + Ca(OH)^2 = \underset{\text{Benzoesaures Calcium}}{(C^6H^5\text{—}CO.O)^2Ca} + 2\,H^2O$$

werden miteinander gemischt, filtriert, alsdann auf 10 Tle. eingedampft und mit roher Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt:

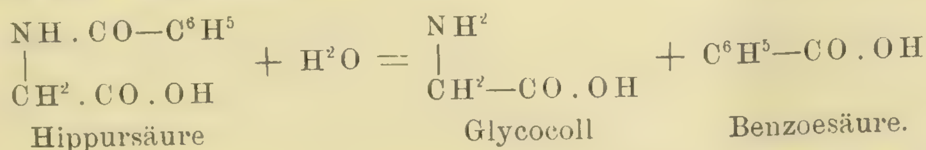
$$\underset{\text{Benzoesaures Calcium}}{(C^6H^5\text{—}CO.O)^2Ca} + 2\,HCl = CaCl^2 + \underset{\text{Benzoesäure.}}{2\,C^6H^5\text{—}CO.OH}$$

Die nach dem vollständigen Erkalten ausgeschiedene Benzoesäure werde gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, gepreßt und aus der 20fachen Menge kochenden Wassers, nötigenfalls unter Zusatz einer kleinen Menge reiner Tierkohle, umkristallisiert. Die auf diese Weise gereinigte Benzoesäure werde nach dem Erkalten der kochend heiß filtrierten Lösung gesammelt und nach dem Pressen zwischen Fließpapier bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet.

b) Aus Hippursäure. Harnbenzoesäure, *Acidum benzoïcum ex urina paratum.* Um aus Hippursäure, welche sich in Gestalt ihres Natrium- und Calciumsalzes im Harn der Pflanzenfresser findet, Benzoesäure zu ge-

winnen, läßt man Pferde- oder Rinderharn durch mehrtägiges Stehenlassen in Gruben faulen, klärt ihn alsdann in Bottichen mit Kalkmilch, dampft die klare Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein und scheidet die Benzoesäure nach abermaliger Filtration durch Salzsäure aus.

Die in dem Harn enthaltene Hippursäure wird durch Fäulnis in Benzoesäure und Glycocoll zerlegt:



$$\begin{matrix} NH.CO-C^6H^5 \\ | \\ CH^2.CO.OH \end{matrix} + H^2O = \begin{matrix} NH^2 \\ | \\ CH^2-CO.OH \end{matrix} + C^6H^5-CO.OH$$

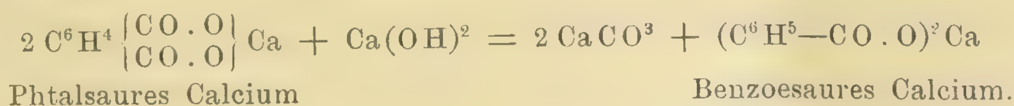
Hippursäure — Glycocoll — Benzoesäure.

Die gleiche Spaltung der Hippursäure bewirken auch starke Basen und starke Säuren.

Um das Eindampfen größerer Harnmengen zu vermeiden, scheidet man zweckmäßiger aus dem gefaulten und mit Kalkmilch geklärten Harn zunächst den Kalküberschuß durch Kohlensäure ab und fällt alsdann die Benzoesäure mit Eisenchloridlösung aus. Das gebildete benzoesaure Eisen wird gesammelt, gewaschen und mit Salzsäure zerlegt. Das Filtrat davon liefert, nach der Neutralisation, durch Eisenchloridzusatz neue Mengen desselben Niederschlages. Die auf die eine oder die andere Weise gewonnene rohe Benzoesäure wird durch Umkristallisation oder Destillation mit Wasserdämpfen oder durch Überführung in das Kalksalz und Wiederabscheidung durch Salzsäure gereinigt. 500 Tle. Harn liefern 1 Tl. Benzoesäure.

Der jetzt nur noch wenig dargestellten Harnbenzoesäure haftet ein unangenehmer Geruch an, welcher jedoch durch Umkristallisieren aus Essigsäure entfernt werden kann.

c) Aus Phtalsäure. Das Calciumsalz der Ortho-Phtalsäure wird zur Überführung in benzoesaures Calcium mit $^1/_5$ Tl. Calciumhydroxyd gemengt und alsdann einige Stunden bei Luftabschluß auf 300 bis 350^0 erhitzt (Depouilly):

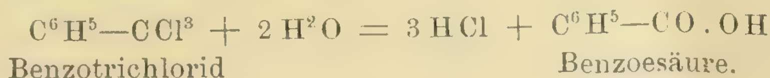


$$2\,C^6H^4\begin{Bmatrix} CO.O \\ CO.O \end{Bmatrix}Ca + Ca(OH)^2 = 2\,CaCO^3 + (C^6H^5-CO.O)^2Ca$$

Phtalsaures Calcium — Benzoesaures Calcium.

Das auf diese Weise gebildete benzoesaure Calcium wird aus heißem Wasser umkristallisiert und mit Salzsäure zerlegt. Diese Darstellungsmethode der Benzoesäure ist technisch nicht mehr im Gebrauch.

d) Aus Benzotrichlorid. Die technisch verwendete Benzoesäure wird im wesentlichen aus Benzotrichlorid dargestellt: Toluolbenzoesäure. Das Benzotrichlorid (s. S. 1039) kann durch Erhitzen mit Wasser auf 140 bis 150^0 oder durch längeres Kochen mit Wasser am Rückflußkühler leicht in Benzoesäure verwandelt werden (v. Rad):



$$C^6H^5-CCl^3 + 2\,H^2O = 3\,HCl + C^6H^5-CO.OH$$

Benzotrichlorid — Benzoesäure.

Die gleiche Umsetzung wird bewirkt, wenn man Benzotrichlorid mit wenig Essigsäure und Chlorzink am Rückflußkühler erhitzt und alsdann die zur Bildung der Benzoesäure nötige Wassermenge zufließen läßt (Jacobsen). Auch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf 90 bis 95^0, bei Gegenwart von Eisen, Eisenchlorid oder Ferribenzoat, wird Benzoesäure erhalten (Schultze).

Die aus Benzotrichlorid dargestellte Benzoesäure enthält meist etwas Chlorbenzoesäure.

Bei der Darstellung des Benzaldehyds aus Benzalchlorid (s. S. 1127) resultiert Benzoesäure als Nebenprodukt. Auch durch Oxydation von Toluol: $C^6H^5 . CH^3$, und von Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$, läßt sich technisch Benzoesäure gewinnen. Kleine Mengen von Benzoesäure werden auch aus dem im Steinkohlenteer vorkommenden Benzonitril: $C^6H^5—CN$, durch Kochen mit Natronlauge erhalten.

Eigenschaften. Die Benzoesäure kristallisiert und sublimiert in farblosen, undurchsichtigen, weichen, biegsamen, atlasglänzenden Nadeln oder Blättern. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in sechsseitigen Säulen. Die reine Benzoesäure ist geruchlos; die offizinelle, durch Sublimation aus Benzoeharz bereitete, besitzt infolge einer geringen Beimengung von ätherischem Öl, von Vanillin und empyreumatischen Zersetzungsprodukten einen angenehmen, eigenartig aromatischen Geruch, während der aus Harn dargestellten Säure ein unangenehmer, an Harn erinnernder Geruch hartnäckig anhaftet (s. oben). Die Benzoesäure schmilzt bei 120 bis 121°, geringe Verunreinigungen erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt sehr beträchtlich. Sie siedet ohne Zersetzung bei 249 bis 250°, sublimiert jedoch schon bei weit niedrigerer Temperatur (lebhaft schon bei 145°). Die Dämpfe der Benzoesäure greifen die Schleimhäute stark an. Mit Wasserdämpfen läßt sie sich leicht verflüchtigen.

Die Benzoesäure löst sich ziemlich leicht in siedendem (1 : 15), weniger leicht in kaltem Wasser (bei 15° 1 : 380) zu einer sauer reagierenden, etwas stechend schmeckenden Flüssigkeit. 100 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz. lösen bei 15° 42 Tle.; 100 Tle. absoluter Alkohol 47 Tle.; 100 Tle. Äther 32 Tle. Benzoesäure. Auch in Schwefelkohlenstoff (1 : 15), in Chloroform, in Benzol und in fetten und in ätherischen Ölen ist die Benzoesäure, namentlich in der Wärme, ziemlich leicht löslich.

Die Benzoesäure wirkt antiseptisch; sie vermag Fäulnis und Gärung zu verhindern. Konzentrierte Schwefelsäure löst reine Benzoesäure, namentlich bei gelinder Erwärmung, ohne Färbung und ohne Zersetzung auf. Bei der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab. Schwefelsäureanhydrid oder rauchende Schwefelsäure erzeugen hauptsächlich Metasulfobenzoesäure: $C^6H^4\begin{cases}CO . OH\\SO^3H\end{cases}$ (1, 3). Starke Salpetersäure, Salpetersäure und Schwefelsäure, sowie Salpeter und Schwefelsäure führen die Benzoesäure in ein Gemisch von Ortho-, Meta- und Para-Nitrobenzoesäure: $C^6H^4(NO^2)—CO . OH$, über, in welchem die Metaverbindung besonders vorwiegt.

Die Orthonitrobenzoesäure bildet farblose, bei 144° schmelzende Prismen; die Metanitrobenzoesäure farblose, bei 141° schmelzende Nadeln oder Blättchen; die Paranitrobenzoesäure (Nitrodracylsäure), welche auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Drachenblut entsteht, gelbliche, bei 238 bis 240° schmelzende Blättchen. Von den entsprechenden, durch Reduktion mittels Zinn und Salzsäure entstehenden Amidobenzoesäuren: $C^6H^4(NH^2)—CO . OH$, bildet die Orthoamidobenzoesäure (Anthranilsäure), welche auch beim Kochen von Indigo mit starker Kalilauge gebildet wird, farblose, bei 145° schmelzende Prismen. Die wässerige Lösung der Orthoamidobenzoesäure schmeckt süßlich und zeigt blaue Fluoreszenz.

Die Metaamidobenzoesäure bildet farblose, bei 174° schmelzende Nadeln; die Paramidobenzoesäure (Amidodracylsäure) gelbe, glänzende, bei 186 bis 187° schmelzende Nadeln.

Orthoamidobenzoesäure - Methyläther: $C^6H^4(NH^2)CO.OCH^3$, findet sich im Orangenblütenöl (Erdmann, Schimmel & Co.), im süßen Orangenschalenöl (Schimmel & Co.), im Tuberosenblütenöl und im Jasminöl (Hesse). Künstlich wird derselbe erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Orthoamidobenzoesäure in Methylalkohol. Kristallinische, orangenblütenartig riechende, bei 24,5° schmelzende Masse, deren alkoholische und ätherische Lösung blau fluoresziert.

Paraamidobenzoesäure-Äthyläther: $C^6H^4(NH^2)CO.OC^2H^5$, ist als **Anästhesin** als lokales Anästhetikum empfohlen. Weißes, kristallinisches, bei 90 bis 91° schmelzendes Pulver, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser (Ritsert). Als **Subcutin** wird das p-phenolsulfosaure Anästhesin bezeichnet. Weißes, kristallinisches, bei 195° schmelzendes Pulver.

Von Oxydationsmitteln wird die Benzoesäure nur schwierig angegriffen. Chlor, ebenso Brom erzeugen Metachlorbenzoesäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$, bzw. Metabrombenzoesäure: $C^6H^4Br—CO.OH$, in farblosen, bei 153°, bzw. bei 155° schmelzenden Nadeln. Phosphorpentachlorid führt die Benzoesäure in das bei 198° siedende, stechend riechende Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, über.

Jod wirkt nicht direkt substituierend auf die Benzoesäure ein. Die Jodbenzoesäuren: $C^6H^4J—CO.OH$, werden durch Oxydation der Jodtoluole mit verdünnter Salpetersäure, oder aus den Amidobenzoesäuren durch Austausch des NH^2 gegen J durch Diazotierung (s. S. 1037) dargestellt. Die Ortho-Jodbenzoesäure bildet schwer lösliche, bei 162° schmelzende Nadeln. Durch vorsichtige Oxydation mit rauchender Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganatlösung geht dieselbe in Ortho-Jodosobenzoesäure: $C^6H^4(JO)—CO.OH$, über; schwer lösliche, bei 244° schmelzende, glänzende Blättchen, die durch weitere Einwirkung von Kaliumpermanganat in Nadeln der explosiblen Ortho-Jodobenzoesäure: $C^6H^4(JO^3)—CO.OH$, übergehen. Meta-Jodbenzoesäure schmilzt bei 217°.

Fluorbenzoesäuren: $C^6H^4F—CO.OH$, sind durch Kochen der Diazoamidobenzoesäuren mit Fluorwasserstoffsäure dargestellt. Die Orthofluorbenzoesäure bildet farblose, bei 118° schmelzende Nadeln, die Parafluorbenzoesäure farblose, bei 182° schmelzende Prismen.

Durch Reduktion (Natriumamalgam) wird die Benzoesäure zunächst in Benzaldehyd: $C^6H^5—CH:O$, und weiter in Benzylalkohol: $C^6H^5—CH^2.OH$, verwandelt. Auch durch elektrolytische Reduktion, besonders bei Gegenwart von Borsäure, läßt sich Benzoesäure in Benzaldehyd (30 bis 50 Proz.) überführen. Außer diesen Verbindungen entsteht hierbei Tetrahydrobenzoesäure: $C^6H^9—CO.OH$, als baldrianartig riechendes, bei 234° siedendes Liquidum, und Hexahydrobenzoesäure: $C^6H^{11}—CO.OH$, Hexanaphtencarbonsäure, Naphtensäure, als kristallinische, bei 28 bis 36° schmelzende, petroleum- und baldrianartig riechende Masse. Beide Säuren sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Hexahydrobenzoesäure findet sich auch in dem russischen Petroleum. Durch Erhitzen mit viel Jodwasserstoffsäure auf 280° geht die Benzoesäure zunächst in Toluol: $C^6H^5.CH^3$, später in Heptan: C^7H^{16}, und in Hexan: C^6H^{14}, über.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat (1 : 6) geht die Benzoesäure allmählich in Paraoxybenzoesäure über; in geringer Menge werden hierbei gebildet Ortho- und Metaoxybenzoesäure und Oxyisophtalsäure.

Erkennung. Die Benzoesäure charakterisiert sich zunächst durch ihre physikalischen Eigenschaften: das Äußere, den Schmelzpunkt, die leichte Flüchtigkeit beim Erhitzen, die Löslichkeitsverhältnisse usw. Bleiacetat- und Silbernitratlösung bewirken in einer kalt gesättigten Auflösung der Benzoesäure keine Fällung, letztere tritt dagegen ein, sobald die freie Säure durch Ammoniak neutralisiert wird.

Die Auflösung eines neutralen Eisenoxydsalzes bringt in einer Auflösung von Benzoesäure eine voluminöse, rotbraune Fällung von benzoesaurem Eisenoxyd hervor. Wird die freie Säure zuvor genau durch Ammoniak gesättigt, so wird alles Eisensalz gefällt, während anderenfalls ein Teil davon in Lösung bleibt. Über das sonstige Verhalten des benzoesauren Eisenoxyds s. dort.

Wird Benzoesäure mit der $1^1/_2$fachen Menge offizineller Ameisensäure gelinde erwärmt, das Gemisch mit Kalkwasser schwach alkalisch gemacht und die erzielte Lösung zur Trockne verdampft, so entwickelt der Rückstand beim Erhitzen im Glühröhrchen den Geruch nach Benzaldehyd.

Über den Nachweis der Benzoesäure in der Milch usw. s. Salicylsäure.

Anwendung. Die Benzoesäure findet als solche und in Gestalt einiger Salze und Äther arzneiliche Verwendung. Die technisch gewonnene Säure dient besonders zur Herstellung von gewissen Anilinfarben, zur Befestigung von Mordants in der Zeugdruckerei und Seidenfärberei, zur Herstellung von antiseptischer Verbandwatte und von antiseptischen Verbänden usw.

Offizinelle Benzoesäure.

Wie bereits erwähnt, soll nach der *Pharm. germ.* zu arzneilichen Zwecken nur die durch Sublimation aus Siambenzoeharz bereitete Benzoesäure Anwendung finden. Es kennzeichnet sich dieselbe durch einen eigenartigen, angenehm aromatischen Geruch. Bei längerer Aufbewahrung nimmt sie infolge einer Verharzung des ihr beigemengten ätherischen Öles usw.[1]) eine gelbliche bis bräunliche Farbe an. Mit wenig Ammoniakflüssigkeit liefert sie eine gelbliche, nicht vollkommen klare Lösung, ebenso wird sie von konzentrierter Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung mit bräunlicher Farbe gelöst. Reine Benzoesäure, ebenso auch die Mehrzahl der technisch gewonnenen Benzoesäuren liefern mit Ammoniakflüssigkeit und mit konzentrierter Schwefelsäure ungefärbte, klare Lösungen.

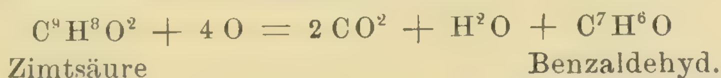
---

[1]) In dem brenzlichen, der Harzbenzoesäure beigemengten Öl sind nach O. Jacobsen folgende Substanzen in nachweisbarer Menge enthalten: Benzoesäure-Methyläther: $C^6H^5—CO.OCH^3$, Benzoesäure-Benzyläther: $C^6H^5—CO.OC^7H^7$, Vanillin: $C^8H^8O^3$, Guajacol: $C^6H^4(OH)(O.CH^3)$, Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, Acetylguajacol: $C^6H^4(O.CH^3)(O.C^2H^3O)$, Benzoylguajacol: $C^6H^4(O.CH^3)(O.C^7H^5O)$, und Benzophenon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$.

Prüfung. Die offizinelle Benzoesäure bilde weißliche oder doch nur schwach gelblich bis bräunlichgelb gefärbte, glänzende, vollkommen flüchtige Nadeln oder Blättchen von angenehm aromatischem, durchaus nicht brandigem oder harnartigem Geruch. Sie löse sich vollständig in 20 Tln. kochenden Wassers, 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz., 4 Tln. Äther und in 15 Tln. siedenden Schwefelkohlenstoffs. Konzentrierte Schwefelsäure löse sie bei gelinder Erwärmung ohne Brausen auf zu einer farblosen oder doch nur schwach bräunlich gefärbten Flüssigkeit. Eine Beimengung von Hippursäure, von Citronensäure, von Weinsäure, von Zucker usw. würde hierbei eine Schwärzung und Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid, eine Beimengung von Oxalsäure die Entwickelung von Kohlenoxyd und Kohlensäureanhydrid bewirken.

Eisenchlorid verursache in der wässerigen, nötigenfalls zuvor mit Ammoniak annähernd neutralisierten Benzoesäurelösung eine rotbraune Fällung, das Filtrat zeige keine Violettfärbung: Salicylsäure usw. —

Zimtsäure. Manche Benzoesorten enthalten reichliche Mengen von Zimtsäure, welche bei der Darstellung der Benzoesäure, namentlich auf nassem Wege, zum Teil aber auch bei der Sublimation, sich derselben beimengen. Zum Nachweis der Zimtsäure löse man 0,1 g der zu prüfenden Benzoesäure in 5 ccm heißen Wassers in einem Reagenzglase auf, füge 0,1 g Kaliumpermanganat zu, lasse alsdann verschlossen erkalten und beobachte den Geruch. Die Anwesenheit der Zimtsäure wird sich hierbei durch einen Geruch nach Bittermandelöl anzeigen:



$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C^9H^8O^2} + 4\,O = 2\,CO^2 + H^2O + \underset{\text{Benzaldehyd.}}{C^7H^6O}$$

Um Benzoesäure, welche durch viel Zimtsäure verunreinigt ist, von letzterer zu befreien, schmelze man dieselbe mit etwa der zwei- bis dreifachen Menge Kalihydrat in einem Silbergefäß so lange, bis keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet:



$$\underset{\text{Zimtsäure}}{C^9H^8O^2} + 2\,KOH = H^2 + \underset{\text{Benzoes. Kalium}}{C^7H^5KO^2} + \underset{\text{Essigs. Kalium.}}{C^2H^3KO^2}$$

Ein zu langes Schmelzen ist wegen eintretender tiefer greifender Zersetzungen (s. oben) zu vermeiden. Aus der filtrierten Lösung der Schmelze ist die Benzoesäure schließlich durch Salzsäure abzuscheiden.

Auch die Calciumsalze lassen sich zur Trennung der Benzoesäure und Zimtsäure verwenden, da das Calciumbenzoat sich bei 15⁰ 1 : 29, das Calciumcinnamylat 1 : 608 in Wasser löst. Versetzt man daher die ammoniakalische, genügend verdünnte Lösung beider Säuren mit Chlorcalciumlösung, so scheidet sich die Hauptmenge der Zimtsäure als Calciumsalz aus.

Enthält die Benzoesäure nur wenig Zimtsäure, so kann sie von letzterer auch derartig befreit werden, daß man sie mit 20 Tln. Wasser anrührt, das Gemisch mit Schwefelsäure ansäuert, es alsdann auf 70 bis 80⁰ erhitzt und tropfenweise mit so viel Kaliumpermanganatlösung (1 : 10) versetzt, bis es eine bleibende Rosafärbung angenommen hat oder die Rotfärbung nur noch sehr langsam verschwindet. Hierauf erhitze man zum Kochen, filtriere und sammele die nach dem Erkalten der Lösung ausgeschiedene Benzoesäure.

Die Trennung von Zimtsäure und Benzoesäure kann nicht durch Sublimation bewirkt werden, da mit der sublimierenden Benzoesäure sich stets etwas Zimtsäure unzersetzt verflüchtigt. Durch Kaliumpermanganat wird die Zimtsäure leicht oxydiert (s. oben), wogegen die Benzoesäure nur wenig angegriffen wird.

0,2 g der zu prüfenden Benzoesäure mit 0,3 g chlorfreien Calciumcarbonats gemischt, nach Zusatz von wenig Wasser eingetrocknet und hierauf geglüht, hinterlasse einen Rückstand, welcher, in Salpetersäure gelöst und mit Wasser zu 10 ccm verdünnt, nach dem Filtrieren, durch Silbernitrat gar nicht oder doch nur schwach opalisierend getrübt werden darf: Toluolbenzoesäure, die gewöhnlich chlorhaltig ist. —

Zur Identifizierung der offizinellen Benzoesäure als „Siambenzoesäure" fordert die *Pharm. germ. Ed. IV* das folgende Verhalten: 0,1 g der Benzoesäure gebe mit 1 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. eine gelbe bis bräunliche, trübe Lösung; wird diese Lösung dann mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) übersättigt und dann mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, so soll diese Mischung nach Verlauf von vier Stunden fast farblos erscheinen.

Das Verhalten gegen Kaliumpermanganatlösung ist für Siambenzoesäure nicht besonders charakteristisch, da auch andere Beimengungen der Benzoesäure einen ähnlichen reduzierenden Einfluß ausüben können. Scharfe Identitätsreaktionen für Siambenzoesäure sind bisher überhaupt nicht bekannt.

Die offizinelle Benzoesäure werde in gut verschlossenen Gefäßen, geschützt vor Licht, aufbewahrt.

Quantitative Bestimmung der Benzoesäure in Verbandwatten usw. Um in Benzoesäurewatte den Gehalt an Benzoesäure zu ermitteln, extrahiere man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Alkohol, wasche den Rückstand sorgfältig mit Alkohol aus, verdünne die vereinigten Auszüge mit Wasser, füge einige Tropfen Phenolphtaleinlösung (1 : 100) zu und lasse unter Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge entspricht 0,0122 g Benzoesäure.

Benzoesaure Salze, Benzoate.

Die Benzoesäure ist eine ziemlich starke einbasische Säure, welche in wässeriger Lösung mit Leichtigkeit die Carbonate zersetzt. Sie bildet meist neutrale, der Formel $C^6H^5—CO.OM^I$ (M^I ein einwertiges Metall) entsprechende Salze, jedoch sind auch einige übersaure und einige basische Salze bekannt. Die meisten Benzoate sind kristallisierbar und in Wasser, sowie auch in Alkohol löslich. Die in Wasser löslichen Benzoate werden gewonnen durch Neutralisation der freien Säure mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxyden, die in Wasser unlöslichen durch Wechselwirkung zwischen Alkalibenzoat- und Metallsalzlösungen. Durch Mineralsäuren, in alkoholischer Lösung auch schon durch Kohlensäure wird die Benzoesäure aus ihren Salzen ausgeschieden.

Beim Erhitzen verhalten sich die Benzoate, je nach der Natur der darin enthaltenen Metalle, sehr verschieden: Kaliumbenzoat liefert bei der Destillation etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$; Natriumbenzoat erzeugt bei langem Schmelzen etwas terephtalsaures und isophtalsaures Salz; Calcium- und Baryumbenzoat liefern bei der Destillation hauptsächlich Benzophenon: $C^6H^5—CO—C^6H^5$, nebenbei entsteht noch etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, Anthrachinon: $C^{14}H^8O^2$, und Tetraphenylmethan: $C(C^6H^5)^4$; das Kupferbenzoat erzeugt bei der Destillation neben etwas Diphenyl: $C^{12}H^{10}$, hauptsächlich aber Phenyläther: $C^6H^5.O.C^6H^5$ (s. S. 1078), und benzoesauren Phe-

nyläther: $C^6H^5—CO.OC^6H^5$. Werden die Benzoate mit überschüssigem Ätzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so wird im wesentlichen nur Benzol gebildet.

Phosphoroxychlorid führt die Benzoate in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$, und in Phosphate über; Phosphorpentachlorid verwandelt sie, je nach den Mengenverhältnissen, in Benzoylchlorid: $C^6H^5—COCl$ (1 Mol. : 1 Mol.), oder in Benzoesäureanhydrid: $(C^6H^5—CO)^2O$ (1 Mol. : 6 Mol.), welches in farblosen, schiefen, rhombischen Prismen, die bei 42° schmelzen, kristallisiert.

Wismutbenzoat: $C^6H^5—CO.O(BiO)$(?), *Bismuthum benzoïcum*, durch Digestion von frisch bereitetem Wismuthydroxyd mit Benzoesäure darstellbar. Zu diesem Zwecke verdünne man die Lösung von 484,5 Tln. neutralen Wismutnitrats: $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$, in 1200 Tln. Essigsäure von 30 Proz. mit dem dreifachen Volum Wasser und gieße diese klare Mischung in einem dünnen Strahl, bei möglichst niedriger Temperatur, unter stetem Umrühren in 2500 Tle. Natronlauge von 15 Proz., welche zuvor mit dem vierfachen Volum kalten Wassers verdünnt sind. Nach dem Absetzen werde die alkalische Flüssigkeit von dem Niederschlag durch Abgießen getrennt, letzterer zunächst durch Dekantieren und schließlich auf dem Filter oder Kolatorium so lange mit Wasser ausgewaschen, bis in dem Filtrat durch Schwefelsäure und Eisenvitriollösung keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist. Das so erhaltene Wismuthydroxyd werde im feuchten Zustande hierauf in eine Porzellanschale gebracht, mit 122 Tln. Benzoesäure versetzt und dies Gemisch bei mäßiger Wärme so lange digeriert, bis die Flüssigkeit nur noch schwach sauer reagiert. Das gebildete Wismutbenzoat werde alsdann gesammelt, mit wenig Wasser ausgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet.

Um aus offizinellem Basisch-Wismutnitrat das für obigen Zweck erforderliche Wismuthydroxyd darzustellen, löse man davon 290 Tle. [entsprechend 484 Tln. $Bi(NO^3)^3 + 5H^2O$] unter Erwärmen in möglichst wenig Salpetersäure, verdünne die erkaltete Lösung mit Wasser und gieße die noch vollständig klare Lösung in überschüssige verdünnte Natronlauge.

Das Wismutbenzoat bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, in Wasser fast unlösliches Pulver, dessen Zusammensetzung keine ganz konstante ist. Über die Prüfung desselben siehe Wismutsalicylat.

Kaliumbenzoat: $C^6H^5—CO.OK + 3H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in weißlichen, an der Luft verwitternden Blättchen aus.

Natriumbenzoat: $C^6H^5—CO.ONa + H^2O$. Darstellung. In eine bis annähernd zum Sieden erhitzte Lösung von 10 Tln. reinen kristallisierten Natriumcarbonats in 30 Tln. Wasser trage man allmählich so viel reiner Benzoesäure ein, daß die Flüssigkeit neutral reagiert (8,6 Tle.). Die filtrierte Lösung werde hierauf auf die Hälfte ihres Volums eingedampft und sodann über Schwefelsäure zur Kristallisation gebracht. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Wird die Lösung des Natriumbenzoats im Wasserbade direkt zur Trockne eingedampft, so resultiert das Salz im wasserfreien Zustande. 10 Tle. Benzoesäure liefern theoretisch 13,3 Tle. $[C^6H^5—CO.ONa + H^2O]$ bzw. 11,8 Tle. $C^6H^5—CO.ONa$.

Das Natriumbenzoat bildet kleine, aus mikroskopischen Nadeln bestehende Warzen, die an der Luft leicht verwittern. In Wasser ist es leicht, in Alkohol dagegen schwerer (1 : 13) löslich.

Das benzoesaure Natrium findet als vermeintliches Heilmittel der Gicht und der Tuberkulose beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die *Pharm. germ. Ed. II.* ließ das Natriumbenzoat im wasserfreien Zustande anwenden. Es löse sich in Wasser mit neutraler Reaktion. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser und durch Chlorbaryum nicht verändert. Silbernitrat trübe die mit dem gleichen Volum Alkohol versetzte und dann mit Salpetersäure angesäuerte wässerige Lösung nur opalisierend. Die wässerige Lösung (1 : 5) mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Kaliumpermanganat versetzt, entwickele beim Erwärmen keinen Geruch nach Bittermandelöl: Zimtsäure —.

Lithiumbenzoat: $C^6H^5—CO.OLi + H^2O$ (*Lithium benzoïcum*), wird entsprechend dem Natriumbenzoat bereitet. Es bildet farblose, glänzende Blättchen oder ein weißes, kristallinisches Pulver. In Wasser ist es leicht löslich (1 : 3½), weniger leicht in Alkohol (1 : 10).

Das Lithiumbenzoat findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Ammoniumbenzoat: $C^6H^5—CO.ONH^4$, wird erhalten durch Eindampfen einer Lösung von Benzoesäure in wässeriger Ammoniakflüssigkeit, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak. Es bildet farblose, tafelförmige, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Kristalle, welche bei der Aufbewahrung oder beim Verdampfen ihrer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in die des übersauren Salzes, $[C^6H^5—CO.ONH^4 + C^6H^5—CO.OH]$, übergehen. Beim Erhitzen für sich oder mit Phosphorsäureanhydrid geht das trockene Ammoniumbenzoat in Benzonitril: $C^6H^5—CN$, eine farblose, bittermandelölartig riechende, bei 190° siedende Flüssigkeit über. Schmelzp. — 12,9°.

Als *Liquor ammonii benzoïci* findet eine 15proz. Ammoniumbenzoatlösung beschränkte arzneiliche Anwendung. Zu ihrer Darstellung löse man 122 Tle. Benzoesäure in 170 Tln. 10proz. Salmiakgeistes und verdünne die neutrale Lösung auf 926 Tle.

Calciumbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Ca + 3H^2O$, kristallisiert in büschelförmig vereinigten rhombischen Nadeln, welche sich in 29 Tln. Wasser von 15° lösen. Arzneilich empfohlen.

Baryumbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Ba + 2H^2O$, kristallisiert in Nadeln oder Tafeln, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind.

Bleibenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Pb + H^2O$, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Magnesiumbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Mg + 3H^2O$, wird beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung als weiße, kristallinische Masse erhalten; Zinkbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Zn$, resultiert unter den gleichen Bedingungen in farblosen Prismen oder Blättern, die in kaltem Wasser leichter löslich sind als in heißem. Cadmiumbenzoat: $(C^6H^5—CO.O)^2Cd + 2H^2O$, bildet glänzende, nadelförmige Kristalle, die in heißem Wasser leicht löslich sind.

Aluminiumbenzoat: $Al^2\begin{cases}(O.C^7H^5O)^3\\(OH)^3\end{cases}$, bildet weiße, zu dendritischen Formen vereinigte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Eisenoxydbenzoat scheidet sich als ein voluminöser, rotbrauner Niederschlag aus bei Zusatz von Eisenchloridlösung zu der Lösung eines Alkalibenzoats. Zur Darstellung desselben neutralisiere man 10 Tle. Benzoesäure genau mit Ammoniakflüssigkeit (etwa 14 Tln. von 10 Proz. NH^3), verdünne die Lösung mit der 20fachen Menge Wasser und füge alsdann unter Umrühren die Lösung von 15,3 Tln. möglichst neutralem *Liquor ferri sesquichlorati* vom spez. Gew. 1,280 bis 1,282 in 500 Tln. Wasser zu. Der gebildete voluminöse Niederschlag ist durch Dekantieren auszuwaschen und nach dem Kolieren und Pressen bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Das Eisenoxydbenzoat bildet ein rotbraunes, zimtfarbenes, in Wasser unlösliches, amorphes Pulver. Freie Mineralsäuren zersetzen dasselbe unter Abscheidung von Benzoesäure, ätzende Alkalien unter Abscheidung von Eisenhydroxyd. Das Eisenoxydbenzoat dient zur Darstellung von Eisenlebertran.

Manganbenzoat: $(C^6H^5{-}CO.O)^2Mn + 4H^2O$, bildet säulenförmige, in Wasser 1 : 16 lösliche Kristalle.

Kupferbenzoat: $(C^6H^5{-}CO.O)^2Cu + 2H^2O$, ist ein hellblaues Pulver, welches wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser löslich ist. Quecksilberoxydulbenzoat: $(C^6H^5{-}CO.O)^2Hg^2$, und Quecksilberoxydbenzoat: $(C^6H^5{-}CO.O)^2Hg + H^2O$, entstehen als weiße, kristallinische, in kaltem Wasser fast unlösliche Niederschläge beim Vermischen der Lösung eines Alkalibenzoats mit der der entsprechenden Quecksilbernitrate. Das Quecksilberoxydbenzoat läßt sich auch durch Erwärmen äquivalenter Mengen frisch gefällten gelben Quecksilberoxyds und Benzoesäure mit Wasser darstellen; nötigenfalls kann die hierbei resultierende gelblich-weiße Masse durch Umkristallisieren aus viel siedendem Wasser noch gereinigt werden.

Silberbenzoat: $C^6H^5{-}CO.OAg$, wird durch Fällung als weißer, käsiger Niederschlag erhalten, der in sehr viel kochendem Wasser löslich ist.

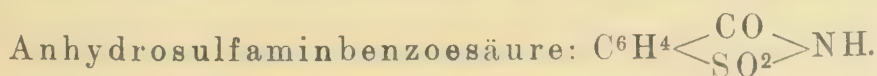
Die Äther der Benzoesäure werden, wie die der meisten aromatischen Säuren, erhalten durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die erwärmte Lösung der Benzoesäure in dem betreffenden Alkohol (s. S. 656). Sie bilden meist aromatisch riechende, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeiten. Der Benzoesäure-Methyläther: $C^6H^5{-}CO.OCH^3$, welcher unter der Bezeichnung *Oleum Niobe* zu Parfümeriezwecken verwendet wird, findet sich in der Coto-Rinde (Hesse). Derselbe siedet bei 199°; der Benzoesäure-Äthyläther: $C^6H^5{-}CO.OC^2H^5$, siedet bei 213°.

Der Benzoesäure-Phenyläther: $C^6H^5{-}CO.OC^6H^5$, durch Einwirkung von Phenol auf Benzoylchlorid und durch Destillation von Kupferbenzoat darstellbar, bildet monokline, bei 68 bis 69° schmelzende Prismen. Siedep. 299°.

Benzoesäure-para-Kresoläther: $C^6H^5.CO.OC^6H^4.CH^3$, Benzoyl-Para-Kresol, bildet farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol von 95 Proz. 1 : 25 lösliche, bei 70 bis 71° schmelzende Kristalle. Zur Darstellung dieses, von Petit als Antiseptikum empfohlenen Präparats schüttelt man Para-Kresol in alkalischer Lösung mit einer äquivalenten Menge von Benzoylchlorid und kristallisiert die hierbei ausgeschiedene Verbindung, nach dem Auswaschen mit Wasser, aus heißem Alkohol um.

Benzoesäure-Benzyläther: $C^6H^5{-}CO.OC^7H^7$, findet sich in der Benzoe, im Peru- und Tolubalsam (s. dort). Er bildet farblose Kristallblätter, die bei 20° schmelzen; geschmolzen erstarrt er nur schwierig wieder. Er siedet bei 323 bis 324°.

Durch wässeriges oder alkoholisches Ammoniak werden die Äther der Benzoesäure langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen auf 100° in Benzamid: $C^6H^5{-}CO.NH^2$, verwandelt. Letzteres bildet farblose, geruchlose, tafelförmige Kristalle, die bei 128° schmelzen. Siedep. 288°.



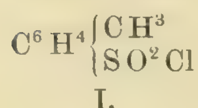
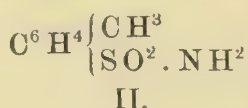
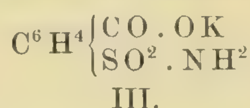
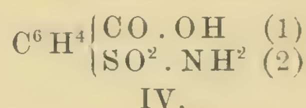
Anhydrosulfaminbenzoesäure: $C^6H^4{<}{}^{CO}_{SO^2}{>}NH$.

Benzoesäuresulfimid, Saccharin.

Unter obigen Bezeichnungen, besonders unter dem Namen „**Saccharin**“, wird ein durch seinen ungemein süßen Geschmack ausgezeichnetes Präparat

von Fahlberg und List, sowie von Heyden Nachfolger und anderen technisch dargestellt und als Ersatz des Zuckers in den Handel gebracht.

Darstellung. Toluol wird zunächst durch konzentrierte Schwefelsäure bei 100° in ein Gemisch von Ortho- und Para-Toluolsulfosäure: $C^6H^4(CH^3)SO^3H$, verwandelt, letzteres mittels Calciumcarbonat gesättigt und die erzielten Calciumsalze dann durch Natriumcarbonat in die Natriumsalze übergeführt. Die trockenen Natriumsalze werden hierauf mit PCl^3 gemischt, über das Gemisch, unter Umrühren, Chlor geleitet, das gebildete $POCl^3$ abdestilliert und das Gemisch der erzeugten Toluolsulfochloride (I) stark abgekühlt. Hierbei kristallisiert die Paraverbindung aus, wogegen die Orthoverbindung flüssig bleibt und durch Ausschleudern getrennt werden kann. Dieses flüssige Ortho-Toluolsulfochlorid wird alsdann durch Überleiten von Ammoniak oder durch Mischen mit Ammoniumcarbonat in Ortho-Toluolsulfamid (II) übergeführt, hierauf mit Wasser ausgewaschen und in alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat zu ortho-sulfaminbenzoesaurem Kalium (III) oxydiert. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes scheidet Salzsäure die freie Ortho-Sulfaminbenzoesäure (IV) aus, welche jedoch sofort unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid, das sogenannte Saccharin, übergeht.

$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2Cl\end{cases}\quad C^6H^4\begin{cases}CH^3\\SO^2.NH^2\end{cases}\quad C^6H^4\begin{cases}CO.OK\\SO^2.NH^2\end{cases}\quad C^6H^4\begin{cases}CO.OH & (1)\\SO^2.NH^2 & (2)\end{cases}$$

I. II. III. IV.

Die Trennung von ortho- und para-sulfaminbenzoesaurem Kalium kann auch durch Kupfersulfat bewirkt werden, welches in alkalischer Lösung nur die Paraverbindung als basisches Kupfersalz abscheidet.

Eigenschaften. Das reine Saccharin bildet kleine, weiße Kristalle oder ein weißes, fast geruchloses, kristallinisches, beim Erhitzen schwach bittermandelölartig riechendes Pulver von ungemein süßem Geschmack. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 400 Tln. Wasser mit schwach saurer Reaktion, in siedendem Wasser (1 : 30), in Alkohol (1 : 30) und in Äther (1 : 100) ist es leichter löslich. Sein Geschmack ist 500 mal süßer als der des Rohrzuckers. Mit Basen liefert das Saccharin Salze der Ortho-Sulfaminbenzoesäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^2.NH^2\end{cases}$ (1, 2). Die Verbindungen mit Chinin, Morphin und anderen Alkaloiden zeigen nur einen geringen bitteren Geschmack. Das Saccharin schmilzt bei 223,5°.

Wird das Saccharin in einer hinreichenden Menge Kalilauge von 25 bis 30 Proz. gelöst und hierauf Brom bis zur Gelbfärbung zugesetzt, so tritt allmählich eine gelbe, breiige Abscheidung eines Bromsubstitutionsprodukts ein. Mit wenig Resorcin und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, zeigt das Saccharin zunächst eine gelbrote, dann eine dunkelgrüne Färbung. Löst man die Masse nach dem Erkalten in Wasser und übersättigt die Lösung mit Natronlauge, so macht sich eine intensiv grüne Fluoreszenz bemerkbar (nach Börnstein noch mit 0,0019 g Saccharin). Diese Reaktion ist jedoch zum Nachweis von Saccharin in Nahrungs- und Genußmitteln allein nicht maßgebend, da auch andere Stoffe ein ähnliches Verhalten zeigen.

Nachweis des Saccharins im Zucker, in Sirupen, im Wein usw.[1]). Dem Zucker, Zuckersirupen usw. kann das Saccharin durch Ausschütteln

---

[1]) Durch das Gesetz vom 6. Juli 1898 ist es verboten, künstliche Süßstoffe, (d. h. Stoffe, die eine höhere Süßkraft als Rohrzucker, aber nicht entsprechenden Nährwert besitzen, wie Saccharin, Dulcin usw.) bei der gewerbsmäßigen Herstellung von Bier, Wein oder weinähnlichen Getränken, von Fruchtsäften, Likören, Konserven,

mit Äther entzogen werden. Nach dem Verdunsten des Äthers kennzeichnet sich das Saccharin in dem Verdunstungsrückstand in erster Linie durch den süßen Geschmack. Alkalisch reagierende Zucker sind zuvor mit Phosphorsäure anzusäuern.

Zum Nachweis des Saccharins im Wein dampfe man davon 200 ccm etwa auf die Hälfte ein und schüttele den Rückstand, nach dem starken Ansäuern mit Phosphorsäure, dreimal mit je 50 ccm eines Gemisches aus gleichen Teilen Äther und Petroleumäther aus, verdunste die geklärten Auszüge bei mäßiger Wärme und prüfe zunächst den Rückstand auf den süßen Geschmack. Hierauf nehme man den Rückstand mit etwas schwefelsäurefreier Natronlauge auf, verdampfe zur Trockne, erhitze den Rückstand ½ Stunde lang in einer Silber- oder Porzellanschale auf 220 bis 250° und weise dann in dieser Masse (M) das gebildete Natriumsulfat und Natriumsalicylat (s. Salicylsäure) nach. C. Schmitt konnte auf diese Weise noch 0,005 Proz. Saccharin und weniger nachweisen. Der zu prüfende Wein muß natürlich an sich frei von Salicylsäure sein.

Soll das Saccharin quantitativ bestimmt werden, so schmelze man obige Masse (M) noch mit etwas Salpeter, ermittele in dieser Schmelze den Gehalt an Schwefelsäure und berechne hieraus die Menge des Saccharins [SO^3 (80) = $C^7H^5NSO^3$ (183)].

Bei dem Nachweis des Saccharins im Bier ist das auszuschüttelnde Bier (etwa 500 ccm) zur Abscheidung der Hopfenbestandteile zuvor mit etwas Kupfernitrat zu versetzen (E. Spaeth).

Prüfung des Saccharins. Das Saccharin besitze rein weiße Farbe, sei fast geruchlos und beim Erhitzen bis auf einen Rückstand von höchstens 0,5 Proz. flüchtig. Konzentrierte Schwefelsäure bräune dasselbe nicht. Die heiß bereitete wässerige Lösung werde durch Eisenchlorid weder gefällt, noch violett gefärbt: Benzoesäure, Salicylsäure. Der Geschmack sei ein rein süßer, noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 deutlich wahrnehmbarer. Mit Magnesiamilch im Überschuß erwärmt, entwickle das Saccharin kein Ammoniak.

Der Schmelzpunkt des zuvor über Schwefelsäure getrockneten Saccharins liege möglichst scharf bei 223,5°; nach dem Schmelzen erstarre es zu einer rein weißen Masse.

Die Hauptverunreinigung des käuflichen Saccharins bildet die nicht süß, sondern sauer schmeckende, bei 280 bis 283° schmelzende Para-Sulfaminbenzoesäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\SO^2.NH^2\end{cases}$ (1, 4), welche in den „500 mal süßenden" Saccharinen nur in Spuren, in den „300 mal süßenden" in einer Menge von 30 und mehr Prozent enthalten ist.

Zur Bestimmung des Ortho-Benzoesäuresulfimids (des wirklichen Saccharins) in dem käuflichen Saccharin erhitze man nach R. Hefelmann 10 g getrockneten Saccharins mit 100 ccm Schwefelsäure von 70 bis 73 Proz. H^2SO^4 3 bis 4 Stunden lang, unter öfterem Umschwenken, im lebhaft kochenden Wasserbade. Der mit Saccharin und Schwefelsäure beschickte Kolben ist in das Wasserbad einzusenken. Die Überführung des Saccharins in Sulfobenzoesäure und Ammoniumsulfat ist beendet, wenn ein heraus-

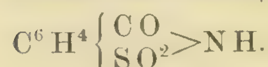
---

Zucker- und Stärkesirupen zu verwenden, und Nahrungs- und Genußmittel dieser Art, welchen künstliche Süßstoffe zugesetzt sind, zu verkaufen oder feilzuhalten. Andere, unter Verwendung künstlicher Süßstoffe hergestellte Nahrungs- und Genußmittel dürfen nur unter einer diese Verwendung erkennbar machenden Bezeichnung verkauft oder feilgehalten werden.

genommener Tropfen der Mischung nach starker Verdünnung mit Wasser nicht mehr süß schmeckt. Die Para-Sulfaminbenzoesäure wird hierbei nicht verändert. Ist das Saccharin zersetzt, so läßt man erkalten und verdünnt mit dem gleichen Volum Wasser. Chemisch reines Saccharin scheidet dann selbst nach wochenlangem Stehen nichts aus, wogegen Para-Sulfaminbenzoesäure enthaltendes, nach 12stündigem Stehen oder bei sehr kleinen Mengen nach Verlauf von 2 bis 3 Tagen, alle Para-Sulfaminbenzoesäure kristallinisch ausscheidet. Der Zusatz einer Spur von Para-Sulfaminbenzoesäure beschleunigt die Ausscheidung.

Die ausgeschiedene Para-Sulfaminbenzoesäure werde auf einem Asbestfilter oder in einem Goochschen Tiegel (s. S. 976) gesammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen.

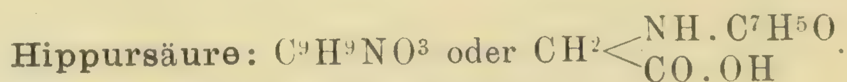
Das Filtrat von der Para-Sulfaminbenzoesäure werde mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt und alsdann in 50 ccm dieser Flüssigkeit (= 1 g Saccharin) durch Destillation mit Magnesiamilch im Überschuß die Menge des Ammoniaks maßanalytisch bestimmt (s. S. 15). Man lege hierbei 100 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure vor und titriere den Überschuß mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Lackmus- oder Rosolsäurelösung als Indikator, zurück. 1 ccm zur Sättigung gebrauchter $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,0183 g



$C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\rangle NH$.

Als leicht lösliches Saccharin, Kristallose, findet das ebenfalls intensiv süß schmeckende 450 fach süßende Natriumsalz der Ortho-Sulfaminbenzoesäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.ONa\\SO^2.NH^2\end{matrix}\right. + 2H^2O$, Verwendung. Sulfimid, Monnets Süßstoff, Sykorin, Sykose, Zuckerin sind Süßstoffe, die aus Saccharin bestehen. Das wenig benutzte Glucin ist das Natriumsalz einer Mono- und Disulfosäure, einer Verbindung, welche die Formel $C^{19}H^{16}N^4$ haben soll. Bräunliches, in heißem Wasser leicht lösliches Pulver, welches 300 mal so süß als Zucker schmecken soll.

Methylsaccharin: $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}CO\\SO^2\end{matrix}\right\rangle NH$, kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, glänzenden, bei 246° schmelzenden Prismen, die sehr schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Es schmeckt ebenso süß wie das Saccharin.



Hippursäure: $C^9H^9NO^3$ oder $CH^2<\begin{matrix}NH.C^7H^5O\\CO.OH\end{matrix}$.

(Benzoylglycocoll.)

Die Hippursäure ist 1776 von Rouelle und 1799 von Fourcroy und Vauquelin entdeckt, jedoch für Benzoesäure gehalten worden; ihre chemische Natur erkannte erst Liebig 1829.

Die Hippursäure findet sich als normaler Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser. Rinderharn enthält 2 bis 2,7 Proz.; Pferdeharn enthält nur dann viel Hippursäure, wenn die Tiere nicht sehr angestrengt arbeiten, im anderen Falle enthält er Benzoesäure (Liebig). Auch im Harn von Menschen ist Hippursäure (normal 0,1 bis 1 g im Tagesquantum) enthalten, namentlich bei Pflanzenkost, besonders Beerenfrüchten, und nach dem Genuß von Benzoesäure, Zimtsäure, Chinasäure und anderen aromatischen Substanzen. Sie ist ferner gefunden worden in den Exkrementen der Schildkröten, Raupen, Schmetterlinge und Motten (Davy). Das Vorkommen der Hippursäure im Guano (Marchand) erscheint zweifelhaft, da diese Säure im Harn der Vögel nicht enthalten ist. Künstlich wird sie, neben anderen Verbindungen, erhalten

durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycocollzink oder Glycocollsilber (Dessaignes, Curtius):



$$CH^2<^{NHAg}_{CO.OH} + C^6H^5{-}COCl = AgCl + CH^2<^{NH.CO{-}C^6H^5}_{CO.OH},$$

sowie durch Erhitzen von Benzoesäureanhydrid und Glycocoll (Curtius) und von Benzamid mit Monochloressigsäure (Jazukowitsch).

Zur Darstellung der naturellen Hippursäure dampft man den frischen Harn von Kühen und Pferden, entweder für sich oder nach Zusatz von etwas Kalkmilch, auf $^1/_4$ bis $^1/_6$ des ursprünglichen Volums ein und versetzt die Flüssigkeit, nach dem Absetzen und Filtrieren, mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaktion. Die nach 12 bis 24 Stunden abgeschiedene rohe Säure wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, ausgepreßt, mit Chlorwasser digeriert und schließlich durch Umkristallisation gereinigt. Auch durch Auflösen der rohen Säure in verdünnter siedender Natronlauge und Zufügen von Kaliumpermanganatlösung, bis in einer filtrierten Probe durch Salzsäure weiße Hippursäure gefällt wird, kann letztere von Farb- und Riechstoffen befreit werden.

Synthetisch wird die Hippursäure am leichtesten erhalten, indem man Glycocoll in wenig Wasser löst, der Lösung einige Tropfen Natronlauge zusetzt und dann dieselbe mit Benzoylchlorid, welches allmählich im Überschuß zugesetzt wird, schüttelt. Das Gemisch wird hierauf mit Natronlauge alkalisch gemacht, die gebildete Hippursäure durch Salzsäure ausgeschieden und nach dem Trocknen durch Ausziehen mit Äther von Benzoesäure befreit (Baum).

Die Hippursäure bildet farblose, glänzende, rhombische Prismen, welche schwer in kaltem (1 : 600), leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Sie schmilzt bei 188°; über ihren Schmelzpunkt erhitzt, zerfällt sie unter Rotfärbung in Benzoesäure, Blausäure und Benzonitril. Beim Kochen mit Säuren oder ätzenden Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten zerfällt sie in Benzoesäure und Glycocoll (s. S. 1147). Salpetrige Säure verwandelt sie unter Stickstoffentwickelung in Benzoylglycolsäure: $CH^2<^{O.C^7H^5O}_{CO.OH}$, die in farblosen, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslichen Prismen kristallisiert.

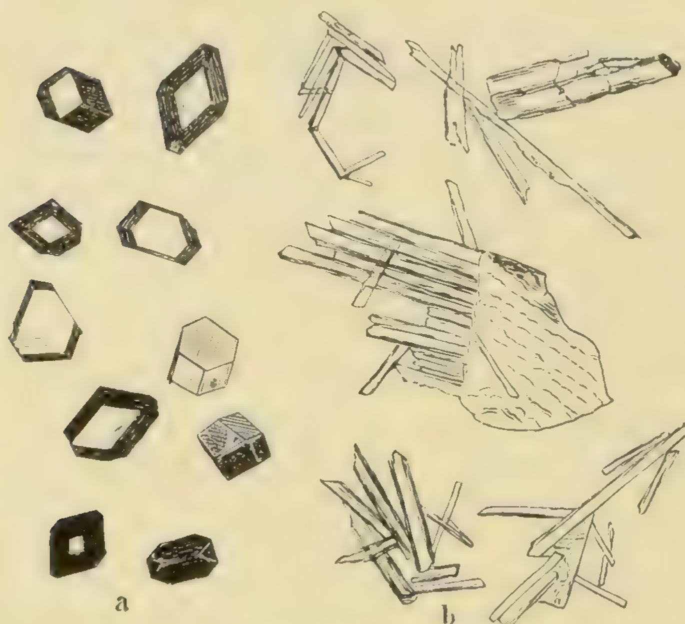
Durch Oxydation mit PbO^2 und verdünnter Schwefelsäure wird die Hippursäure in Methenyldibenzamid: $CH^2(NH.CO.C^6H^5)^2$, Hipparaffin, übergeführt: farblose, in Wasser unlösliche, in siedendem Alkohol lösliche, bei 220,5° schmelzende Kristalle.

Erkennung der Hippursäure im Harn. Ist der Harn reich an Hippursäure, so scheidet sie sich meist in Kristallen aus, nachdem derselbe auf ein kleines Volum eingedampft und mit Salzsäure angesäuert ist. Von etwa mit ausgeschiedener Harnsäure ist die Hippursäure leicht durch heißes Wasser oder durch Alkohol zu trennen. Zum Nachweis von sehr kleinen Mengen von Hippursäure dampfe man 500 bis 1000 ccm Harn nach vorheriger Neutralisation mit Sodalösung zum Sirup ein, extrahiere letzteren, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Alkohol, neutralisiere die Auszüge (A) mit Natronlauge, verjage den Alkohol und unterwerfe den Rückstand mit etwas konzentrierter Schwefelsäure in einer kleinen Retorte der Destillation. Die Gegenwart von Hippursäure macht sich durch ein Sublimat von Benzoesäure in dem Retortenhals oder in der Vorlage bemerkbar.

Der Nachweis der Hippursäure kann auch in obigem Alkoholauszug (A) derartig realisiert werden, daß man denselben nach dem Neutralisieren ein-

dampft und die zurückbleibende sirupöse Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure, unter Zusatz von etwas ausgeglühtem Seesand, zur Trockne verdampft. Die trockene, zerriebene Masse extrahiere man alsdann in einem Soxhletschen Extraktionsapparat mit Essigäther und verdunste hierauf den Auszug bei mäßiger Wärme. Von etwa beigemengter Benzoesäure und von Fett läßt sich die zurückbleibende Hippursäure durch Behandeln mit Petroleumäther, worin die Hippursäure unlöslich ist, befreien. Das Ungelöste ist schließlich aus wenig Wasser umzukristallisieren. Letzteres Verfahren kann nötigenfalls auch zur quantitativen Bestimmung der Hippursäure dienen, indem man die schließlich erzielte wässerige Lösung in einem gewogenen, dünnwandigen Schälchen zur Trockne verdampft.

Fig. 98.



Hippursäure.

a 120fache Vergr. b 250fache Vergr.

Erkaltet eine heiß gesättigte Lösung der Hippursäure rasch, so bildet sie prismatische Nadeln, wogegen sie sich beim freiwilligen Verdunsten einer verdünnten, kalt gesättigten Lösung in regelmäßigen, wohl ausgebildeten vierseitigen Prismen, die an den Enden von zwei oder vier Flächen begrenzt sind, abscheidet (Fig. 98). Einzelne Kristalle ähneln bisweilen denen des Ammonium-Magnesiumphosphats (s. S. 894).

Hippursaure Salze, Hippurate. Die Hippursäure ist eine starke einbasische Säure, deren Salze meist in Wasser, viele davon auch in Alkohol löslich sind. Sie werden dargestellt durch Neutralisation der Hippursäure mit den betreffenden Hydroxyden oder Carbonaten.

Das Ammoniumhippurat: $C^9H^8NO^3, NH^4$, verliert beim Eindampfen seiner Lösung Ammoniak und geht in ein übersaures Salz über; Natriumhippurat: $C^9H^8NO^3Na$, bildet kleine, farblose Kristalle, die leicht in kaltem Wasser und in siedendem Alkohol löslich sind (gegen Nierenleiden empfohlen); das Kaliumhippurat: $C^9H^8NO^3K + H^2O$, ähnelt dem Natriumsalz; Calciumhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Ca + 3H^2O$, kristallisiert in rhombischen Prismen, die in 18 Tln. kalten und in 6 Tln. siedenden Wassers löslich sind; Magnesiumhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Mg + 5H^2O$, bildet farblose Kristallwarzen. Zinkhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Zn + 5H^2O$, und Kupferhippurat: $(C^9H^8NO^3)^2Cu + 3H^2O$, sind in Wasser schwer löslich, in siedendem Alkohol leicht löslich.

Methylenhippursäure: $CH^2\left\langle\begin{matrix} N.C^7H^5O \\ | \\ CO.O.CH^2 \end{matrix}\right.$, **Hippol**, bildet farblose, bei 151° schmelzende, in kaltem Wasser 1:500 lösliche Prismen. Diese arzneilich empfohlene Verbindung entsteht bei mehrtägiger Einwirkung von 50 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch aus 7,5 Tln. Para-Formaldehyd und 10 Tln. Hippursäure.

Säuren der Formel $C^7H^7—CO.OH$ sind in vier Isomeren bekannt: Ortho-, Meta-, Para-Toluylsäure: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$ 1,2; 1,3; 1,4 (Methylbenzoesäuren), und Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2—CO.OH$.

1. Die Toluylsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CO.OH\end{cases}$, Methylbenzoesäuren, entstehen bei der Oxydation der entsprechenden Xylole: $C^6H^4(CH^3)^2$, mit verdünnter Salpetersäure. Zur Darstellung der Toluylsäuren können auch die drei isomeren Toluidine dienen, indem man sie in Nitrile: $C^6H^4(CH^3).CN$, überführt und letztere mit Schwefelsäure von 75 Proz. kocht. Die Toluidine werden zu diesem Zweck in verdünnter Salzsäure gelöst, durch Zusatz von Alkalinitrit in Diazoverbindungen verwandelt, diese Lösung in eine auf 90° erwärmte Lösung von Kaliumkupfercyanür eingetragen und die Mischung dann noch einige Minuten lang gekocht. Die Toluylsäuren bilden farblose Nadeln. Bei weiterer Oxydation gehen sie in Phtalsäuren: $C^6H^4(CO.OH)^2$, über. Die Orthosäure schmilzt bei 104°; die Metasäure bei 109° und die Parasäure bei 180°.

2. Die Phenylessigsäure: $C^6H^5.CH^2—CO.OH$ (Alpha-Toluylsäure), entsteht bei der Fäulnis von Eiweißstoffen (Salkowski); beim Kochen von Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$ (Phenylacetonitril), mit Kalilauge, oder besser mit 3 Tln. eines Gemisches aus 3 Vol. H^2SO^4 und 2 Vol. H^2O; durch Erhitzen von Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH)—CO.OH$, mit Jodwasserstoff; durch Kochen von Vulpinsäure mit Barythydrat; durch Schmelzen von Atropasäure mit Kalihydrat usw. Sie kristallisiert in glänzenden, der Benzoesäure sehr ähnlichen Blättchen, die bei 76,5° schmelzen. Sie siedet bei 262°. Bei der Oxydation liefert sie Benzoesäure.

Phenacetursäure: $C^6H^5—CH^2—CO.NH—CH^2—CO.OH$, Phenylacetylglycocoll, findet sich normal im Pferdeharn (Salkowski). Farblose, bei 143° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Kristallblätter.

Das oben erwähnte Benzylcyanid: $C^6H^5.CH^2—CN$, wird als eine ölige, bei 226° siedende Flüssigkeit erhalten beim Destillieren der unzerkleinerten Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*) und der Gartenkresse (*Lepidium sativum*) mit Wasser, und zwar als Zersetzungsprodukt der darin enthaltenen Senföle (A. W. Hofmann). Künstlich wird es erhalten durch Kochen von Benzylchlorid: $C^6H^5—CH^2Cl$, mit Cyankalium und Alkohol.

Das aus Kapuziner- und Gartenkresse erhältliche Benzylcyanid ist jedoch nur das Zersetzungsprodukt von primär gebildetem Benzylsenföl: $C^6H^5—CH^2—NCS$. Letzteres resultiert aus obigen Kressearten, und zwar als Spaltungsprodukt eines dem myronsauren Kalium (s. S. 837) verwandten Glycosids, wenn dieselben im fein zerkleinerten Zustande mit Wasser destilliert werden (J. Gadamer). Bräunlichgelbes, kresseartig riechendes, bei 243° siedendes Öl. Der entsprechende Benzylthioharnstoff: $CS\begin{cases}NH.C^7H^7\\NH^2\end{cases}$, schmilzt bei 162 bis 163°.

Säuren der Formel $C^8H^9—CO.OH$ sind in zahlreichen Isomeren bekannt:

1. Dimethylbenzoesäuren: $C^6H^3\begin{cases}(CH^3)^2\\CO.OH\end{cases}$ (Mesitylensäure, Xylylsäure und Para-Xylylsäure), entstehen bei der Oxydation der Trimethylbenzole: $C^6H^3(CH^3)^3$, mit verdünnter Salpetersäure; Mesitylen liefert dabei die Mesitylensäure (Schmelzp. 166°), Pseudocumol dagegen gleichzeitig die Xylylsäure (Schmelzp. 126°) und die Para-Xylylsäure (Schmelzp. 163°).

2. Methyl-Phenylessigsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\CH^2-CO.OH\end{cases}$ (α-Xylylsäuren, Tolylessigsäuren), werden aus den drei isomeren Xylylcyaniden: $C^6H^4(CH^3)CH^2-CN$, durch Kochen mit Kalilauge erhalten. Die Tolylcyanide entstehen durch Einwirkung von Cyankalium auf die Xylylbromide: $C^6H^4(CH^3)CH^2Br$. Die Orthosäure schmilzt bei 89⁰, die Metasäure bei 61⁰, die Parasäure bei 91 bis 94⁰.

3. Äthylbenzoesäuren: $C^6H^4\begin{cases}C^2H^5\\CO.OH\end{cases}$, entstehen bei der Oxydation der Diäthylbenzole. Die Orthosäure schmilzt bei 68⁰, die Metasäure bei 47⁰, die Parasäure bei 112⁰.

4. Phenylpropionsäuren: $C^6H^5.C^2H^4-CO.OH$ (Hydrozimtsäure und Hydroatropasäure). Die Hydrozimtsäure: $C^6H^5.CH^2.CH^2-CO.OH$ (β-Phenylpropionsäure), entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß (Salkowski), sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam oder von Jodwasserstoff auf Zimtsäure. Sie bildet feine, bei 48,5⁰ schmelzende Nadeln.

Das Phenyläthylsenföl: $C^6H^5.CH^2-CH^2-NCS$, bildet den wesentlichen Bestandteil des ätherischen Öls der Wurzel von *Reseda odorata* (Bertram, Walbaum), der Brunnenkresse (*Nasturtium officinale*), der Samen von *Barbaraea praecox* (J. Gadamer) und der Wasserrübe, *Brassica rapa var. rapifera* (M. Kuntze). In den drei letzteren Materialien findet sich das Phenyläthylsenföl nicht präexistierend vor, sondern tritt nur als das Spaltungsprodukt eines dem myronsauren Kalium (s. S. 837) verwandten Glycosides auf. Das Phenyläthylsenföl ist ein rettichartig riechendes, nicht ohne Zersetzung destillierbares Liquidum von 1,067 spez. Gew. bei 15⁰. Der entsprechende Phenyläthylthioharnstoff: $CS\begin{cases}NH.C^8H^9\\NH^2\end{cases}$, schmilzt bei 135 bis 136⁰. Phenylalanin, Phenylamidopropionsäure: $C^6H^5.CH^2-CH(NH^2)-CO.OH$, ist in linksdrehender Form in den Kürbiskeimlingen, Lupinenkeimlingen und im Käse enthalten. Es findet sich auch im Harn phosphorvergifteter Hunde (Abderhalden). Dasselbe Phenylalanin entsteht beim Kochen der pflanzlichen und tierischen Eiweißstoffe mit Salzsäure und Zinnchlorür (E. Schulze, Barbieri, E. Fischer).

Ein rechtsdrehendes Phenylalanin entsteht unter den gleichen Bedingungen aus Leim. Das l- und d-Phenylalanin bilden kleine, glänzende, in Wasser schwer lösliche Blättchen, welche bei 278⁰ schmelzen. $[\alpha]_D = \pm 35,1^0$. Das d-Phenylalanin schmeckt süß, das l-Phenylalanin schwach bitter. Durch 24stündiges Erhitzen mit Barytwasser auf 160⁰ gehen die optisch aktiven Phenylalanine in inaktives (l, d) Phenylalanin über. Letzteres kristallisiert in kurzen, sternförmig gruppierten, bei 263 bis 265⁰ schmelzenden Prismen. Das inaktive Phenylalanin, welches auch auf verschiedene Weise synthetisch dargestellt werden kann, läßt sich durch Überführung in die Brucinsalze der Formylverbindung in die beiden Komponenten zerlegen (E. Fischer).

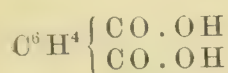
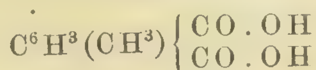
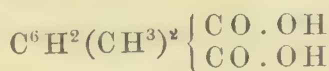
Die Hydroatropasäure: $C^6H^5.CH<^{CH^3}_{CO.OH}$ (α-Phenylpropionsäure), entsteht als ein dickes, bei 265⁰ siedendes, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Atropasäure.

Von den Säuren der Formel: $C^9H^{11}-CO.OH$, sind zahlreiche Isomere bekannt, z. B.: die Durylsäure: $C^6H^2(CH^3)^3CO.OH$ (Trimethylbenzoesäure), bei der Oxydation des Durols: $C^6H^2(CH^3)^4$, entstehend (Schmelzp. 150⁰), und die Cuminsäure: $C^6H^4\begin{cases}C^3H^7\\CO.OH\end{cases}$ (1, 4-Isopropylbenzoesäure).

Letztere findet sich im Harn nach dem Genuß von Cymol (Nencki, Ziegler). Sie entsteht bei der Oxydation des Cuminols (s. S. 1133). Sie

kristallisiert in Nadeln oder Prismen, die bei 116⁰ schmelzen. Mit Chromsäure oxydiert, liefert sie Terephtalsäure: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, mit Ätzkalk destilliert, Cumol: $C^6H^5 . C^3H^7$.

II. Zweibasische Säuren.

$C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^3(CH^3)\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$	$C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$
Phtalsäuren	Uvitinsäuren Xylidinsäuren	Cumidinsäure [Phenylbernsteinsäure Benzylmalonsäure]

Wie bereits S. 1028 erwähnt, sind die drei isomeren Benzoldicarbonsäuren: $C^6H^4\begin{cases}CO.OH\\CO.OH\end{cases}$, die Ortho-, Iso- und Terephtalsäure, von besonderer Wichtigkeit für die Ermittelung der Konstitution zweifach substituierter Benzolderivate.

Orthophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$ (1, 2) (Phtalsäure), ist 1836 von Laurent entdeckt; sie entsteht bei der Oxydation des Naphtalins und mehrerer Abkömmlinge desselben, sowie des Alizarins und Purpurins mittels Salpetersäure oder Braunstein und Schwefelsäure. Sie wird ferner gebildet bei der Oxydation des Orthoxylols und in geringer Menge auch bei der Oxydation des Benzols und der Benzoesäure mittels Braunstein und Schwefelsäure. Sie kristallisiert in farblosen, glänzenden, gegen 195⁰ schmelzenden Prismen oder Blättchen, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Bei stärkerem Erhitzen geht sie unter Abspaltung von Wasser in das in langen, glänzenden, bei 127 bis 128⁰ schmelzenden Nadeln kristallisierende Phtalsäureanhydrid: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>O$, über. Letzteres siedet bei 284⁰. PCl^5 führt das Phtalsäureanhydrid in das bei 270⁰ siedende Phtalylchlorid: $C^6H^4\begin{cases}CCl^2\\CO\end{cases}>O$, trockenes Ammoniak in Phtalimid: $C^6H^4\begin{cases}CO\\CO\end{cases}>NH$ oder $C^6H^4\begin{cases}CO—\\C(NH)\end{cases}>O$ (sechsseitige, bei 234⁰ schmelzende Säulen), über.

Natriumamalgam verwandelt die Phtalsäure, je nach den Versuchsbedingungen, in Dihydrophtalsäure: $C^6H^6(CO.OH)^2$, Tetrahydrophtalsäure: $C^6H^8(CO.OH)^2$, und Hexahydrophtalsäure: $C^6H^{10}(CO.OH)^2$. Diese hydrierten Phtalsäuren existieren in mehreren Isomeren, deren Isomerie einesteils bedingt wird durch die Stellung der doppelten Bindung am Benzolkern, anderenteils durch die räumliche Lagerung der Carboxylgruppen (s. S. 1026).

Die Phtalsäure diente früher zur Darstellung der Benzoesäure (siehe S. 1147); in der Farbentechnik findet sie besonders Verwendung zur Herstellung der Phtaleïne.

Die technische Gewinnung der Phtalsäure geschah früher derartig, daß man das auf 80⁰ erwärmte Naphtalin: $C^{10}H^8$, durch Einwirkung von Chlor bzw. von Salzsäure und Kaliumchlorat zunächst in Tetrachlornaphtalin: $C^{10}H^8Cl^4$, verwandelte und letzteres alsdann durch 6- bis 8stündiges Kochen mit 10 Tln. Salpetersäure von 1,45 spez. Gew. in Phtalsäure überführte. Nach dem Waschen mit kaltem Wasser wurde die schließlich resultierende Masse durch Umkristallisieren aus heißem Wasser bzw. durch Destillation, wobei die Phtalsäure in ihr Anhydrid übergeht, gereinigt.

Gegenwärtig wird das Naphtalin direkt in Phtalsäure verwandelt, indem dasselbe (1 Mol.) mit Kaliumdichromat (3 Mol.) und Schwefelsäure (12 Mol.) der Oxydation unterworfen, oder mit der 15fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure, bei Gegenwart von Quecksilber, allmählich auf 300⁰ erhitzt wird. Sehr leicht soll auch die Oxydation des Naphtalins in saurer Lösung auf

elektrolytischem Wege, bei Gegenwart von Cerisulfat erfolgen, wobei je nach der Menge des angewendeten Cerisulfats Naphtochinon oder Phtalsäure gebildet wird (Höchster Farbwerke).

Isophtalsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (1, 3), wird erhalten durch Oxydation von Isoxylol und Metatoluylsäure mittels Chromsäure, sowie durch Oxydation von Kolophonium mit Salpetersäure. Sie kristallisiert in feinen, in kaltem Wasser fast unlöslichen, in heißem Wasser schwer löslichen Nadeln, die über 300° schmelzen und ohne Zersetzung sublimieren. Durch Reduktion geht die Isophtalsäure in zwei geometrisch isomere Hexahydroisophtalsäuren: $C^6H^{10}\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über.

Terephtalsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (1, 4), entsteht bei der Oxydation von Terpentinöl mit Salpetersäure, sowie bei der Oxydation von Paraxylol, Paratoluylsäure und anderen der Parareihe angehörenden Disubstitutionsprodukten des Benzols mittels Chromsäure. Sie bildet ein in Wasser, Alkohol und Äther fast unlösliches weißes Pulver. Beim Erhitzen sublimiert sie, ohne vorher zu schmelzen. Durch Einwirkung von Natriumamalgam läßt sich die Terephtalsäure, ebenso wie die Orthophtalsäure, leicht in Di-, Tetra- und Hexahydroterephtalsäuren verwandeln.

Zu den Säuren der Formel $C^6H^3(CH^3)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ gehören:

1. Die Uvitinsäure oder Mesidinsäure (1, 3, 5). Dieselbe wird erhalten bei der Oxydation des Mesitylens mittels Salpetersäure (neben Mesitylensäure, s. S. 1161), sowie beim Kochen von Brenzweinsäure mit Barythydrat. Sie bildet feine, bei 290° schmelzende Nadeln.

Die Isouvitinsäure, welche neben Brenzweinsäure, Essigsäure und Phloroglucin beim Schmelzen von Gummigutti mit Kalihydrat, sowie bei der Oxydation von Inden mit Kaliumpermanganatlösung von 6 Proz. entsteht, ist als Phenyl-Essigcarbonsäure: $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2-CO.OH\\CO.OH\end{matrix}$ (1, 2), anzusprechen. Prismen, die unter Wasserabspaltung gegen 175° schmelzen.

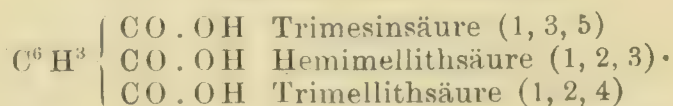
2. Die Xylidinsäure (1, 3, 4), die bei der Oxydation von Pseudocumol mittels Salpetersäure entsteht (neben Xylylsäure, s. S. 1161). Sie schmilzt bei 282°.

Zu den Säuren der Formel $C^8H^8(CO.OH)^2$ gehören:

Cumidinsäure: $C^6H^2(CH^3)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, entsteht durch Oxydation von Durol und Durylsäure mit Salpetersäure. Sie sublimiert in Tafeln, ohne vorher zu schmelzen.

Phenylbernsteinsäure: $C^6H^5-CH<\begin{matrix}CO.OH\\CH^2-CO.OH\end{matrix}$, durch Einwirkung von Phenylchloressigäther auf Natriumacetessigäther darstellbar, bildet kleine, in heißem Wasser leicht lösliche, bei 167° schmelzende Kristalle. Benzylmalonsäure: $C^6H^5-CH^2-CH(CO.OH)^2$, Phenylisobernsteinsäure, aus Benzylchlorid und Natriummalonsäureäther darstellbar, schmilzt bei 117°.

III. Dreibasische Säuren.



$C^6H^3\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ Trimesinsäure (1, 3, 5), Hemimellithsäure (1, 2, 3), Trimellithsäure (1, 2, 4)

Trimesinsäure entsteht beim Erhitzen von Mellithsäure mit Glycerin, bei der Oxydation von Mesitylensäure und von Uvitinsäure mittels Chrom-

säure, sowie durch Polymerisation der Propargylsäure im Licht (s. S. 1022). Sie bildet Prismen, die gegen 300° schmelzen und unzersetzt sublimieren. Hemimellithsäure wird beim Erhitzen von Hydromellophansäure mit Schwefelsäure gebildet. Sie schmilzt unter Anhydridbildung bei 190°. Trimellithsäure entsteht beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^4$, mit Schwefelsäure, durch Oxydation von Xylidinsäure mit Kaliumpermanganat, sowie durch Oxydation des Kolophoniums mittels Salpetersäure (neben Isophtalsäure). Sie bildet in heißem Wasser leicht lösliche, bei 224° unter Anhydridbildung schmelzende Warzen.

IV. Vierbasische Säuren.

$C^6H^2(CO.OH)^4$: Pyromellithsäure; Prehnitsäure; Mellophansäure.

Pyromellithsäure (1, 2, 4, 5) entsteht bei vorsichtiger Destillation der Mellithsäure und bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Holzkohle. Sie kristallisiert mit 2 Mol. Wasser in Prismen, die bei 264° schmelzen. Prehnitsäure (1, 2, 3, 4) wird neben Mellophansäure (1, 2, 3, 5) gebildet beim Erhitzen von Hydro- und Isohydromellithsäure mit Schwefelsäure. Sie schmelzen gegen 238°.

V. Sechsbasische Säuren.

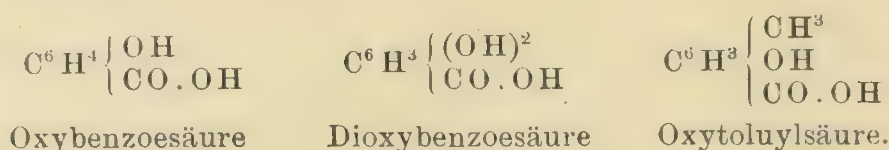
Mellithsäure: $C^6(CO.OH)^6$ (Honigsteinsäure), ist von Klaproth 1799 entdeckt, jedoch erst 1870 von Baeyer als Benzolhexacarbonsäure charakterisiert worden. Sie findet sich als Aluminiumsalz in dem in einigen Braunkohlenlagern vorkommenden Honigstein: $C^6(CO.O)^6Al^2 + 18\,H^2O$, welcher in gelben Quadratoktaedern kristallisiert. Sie entsteht durch Oxydation von Kohle mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (Fr. Schulze), sowie mit rauchender Salpetersäure und Kaliumchlorat, ferner bei Anwendung von Kohle als positiver Elektrode bei der Elektrolyse (Bartoli, Papasogli). Zur Darstellung der Mellithsäure führt man den gepulverten Honigstein durch Kochen mit Ammoniumcarbonat in mellithsaures Ammonium: $C^6(CO.ONH^4)^6 + 9\,H^2O$, über, verwandelt letzteres in das unlösliche Baryum- oder Silbersalz und zersetzt diese durch Schwefelsäure oder Salzsäure. Die Mellithsäure kristallisiert in feinen, seideglänzenden Nadeln, die in Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Beim Erhitzen schmilzt sie unter Zersetzung. Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam) führt das Ammoniumsalz der Mellithsäure in das der Hydromellithsäure: $C^6H^6(CO.OH)^6$, über, die im freien Zustande sich beim Aufbewahren und beim Erhitzen mit Salzsäure in die isomere Isohydromellithsäure verwandelt. Durch Erhitzen auf 160° geht das mellithsaure Ammonium in das Ammoniumsalz der Euchronsäure: $C^6\left(\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH\right)^2\left\{\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$, über. Taucht man Zink in wässerige Euchronsäurelösung, so bedeckt sich dasselbe mit blau gefärbtem Euchron. In Ätzalkalien löst sich die Euchronsäure mit dunkelroter Farbe.

o) Aromatische Oxysäuren.

A. Phenolsäuren.

Die Gruppe der Phenolsäuren leitet sich von dem Benzol und seinen Homologen derartig ab, daß am Benzolkern gleichzeitig Wasserstoffatome durch Carboxyl: CO.OH, und durch Hydroxyl: OH,

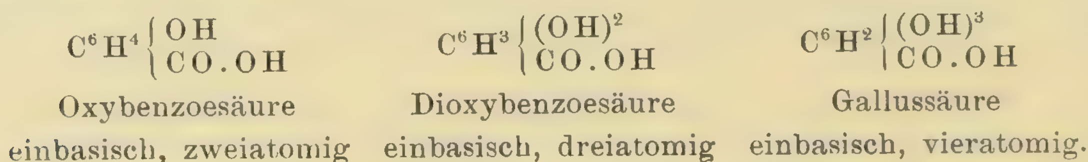
ersetzt sind (über die damit isomeren aromatischen Alkoholsäuren s. S. 1167), z. B.:



$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\CO.OH\end{cases}$$

Oxybenzoesäure — Dioxybenzoesäure — Oxytoluylsäure.

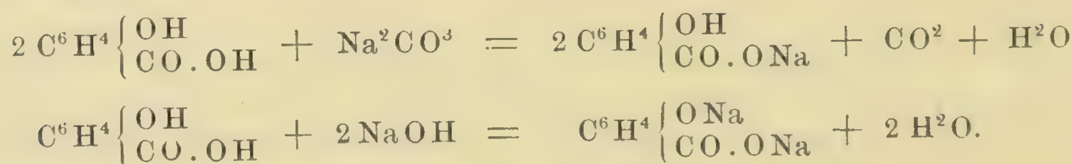
Diese aromatischen Oxysäuren vereinigen daher den Charakter von Säuren und von Phenolen: Phenolsäuren —. Die Basizität derselben bemißt sich nach der Anzahl der Carboxylgruppen, die Atomigkeit nach der Anzahl der Hydroxylgruppen, wobei jedoch, entsprechend den Alkoholsäuren der Fettkörperklasse (s. S. 536), sowohl die innerhalb der Carboxylgruppen: CO.OH, vorhandenen Hydroxyle — Säurehydroxyle —, als auch die, welche als wirkliche Hydroxylgruppen — Phenolhydroxyle — in den aromatischen Oxysäuren fungieren, in Betracht kommen:



$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\quad C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}\quad C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\CO.OH\end{cases}$$

Oxybenzoesäure einbasisch, zweiatomig — Dioxybenzoesäure einbasisch, dreiatomig — Gallussäure einbasisch, vieratomig.

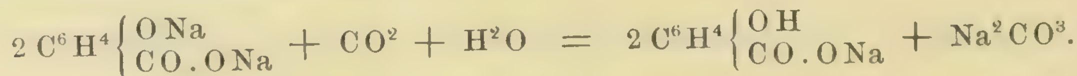
Beim Zusammenbringen mit Carbonaten werden in den Phenolsäuren nur die in den Carboxylgruppen enthaltenen Wasserstoffatome gegen Metall ausgetauscht, wogegen beim Behandeln mit einem Überschuß ätzender Alkalien, ähnlich wie in den Phenolen (s. S. 1066), auch die Wasserstoffatome der Phenolhydroxylgruppen vertreten werden, z. B.:



$$2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + Na^2CO^3 = 2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O$$

$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + 2\,NaOH = C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2\,H^2O.$$

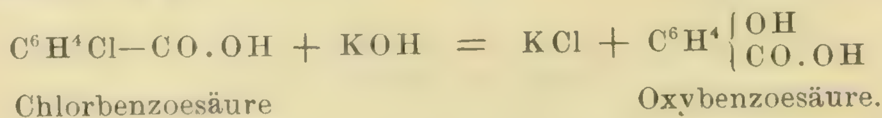
Die letztere Art von Salzen ist jedoch, entsprechend den salzartigen Verbindungen der Phenole (s. S. 1066), sehr unbeständig, indem sie schon durch Kohlensäure zersetzt und in die erstere Art von Salzen übergeführt werden, z. B.:



$$2\,C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + CO^2 + H^2O = 2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + Na^2CO^3.$$

Die Phenolsäuren werden gebildet:

1. Durch Schmelzen halogensubstituierter aromatischer Säuren mit Kalihydrat (Kekulé), z. B:

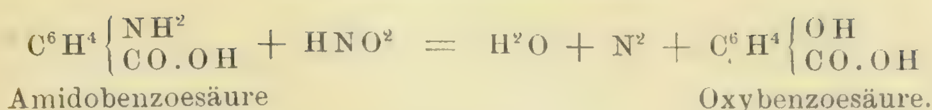


$$C^6H^4Cl{-}CO.OH + KOH = KCl + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Chlorbenzoesäure — Oxybenzoesäure.

In ähnlicher Weise lassen sich auch die Sulfosäuren aromatischer Säuren in Oxysäuren verwandeln.

2. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf aromatische Amidosäuren bei mäßiger Wärme (Gerland), z. B.:



$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\CO.OH\end{cases} + HNO^2 = H^2O + N^2 + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$$

Amidobenzoesäure Oxybenzoesäure.

3. Durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid auf die Natriumverbindungen der Phenole (s. Salicylsäure).

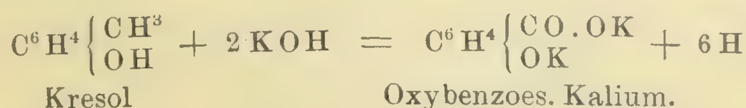
4. Durch Erhitzen von Phenolen mit Vierfach-Chlorkohlenstoff und Kalilauge (Hasse), z. B.:



$$C^6H^5.OH + CCl^4 + 5KOH = 4KCl + 3H^2O + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases}$$

Benzophenol Bas. oxybenzoes. Kalium.

5. Durch Schmelzen der Homologen des Phenols mit überschüssigem Ätzkali (Barth), z. B.:

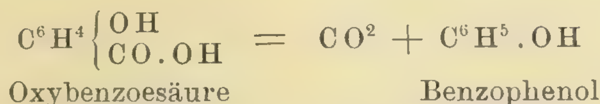


$$C^6H^4\begin{cases}CH^3\\OH\end{cases} + 2KOH = C^6H^4\begin{cases}CO.OK\\OK\end{cases} + 6H$$

Kresol Oxybenzoes. Kalium.

6. Durch Oxydation der aromatischen Oxyaldehyde (s. S. 1133) oder durch Schmelzen derselben mit Kalihydrat.

Bei der Destillation mit Ätzkalk, häufig auch schon beim direkten Erhitzen zerfallen die Phenolsäuren in Kohlensäureanhydrid und Phenole, z. B.:



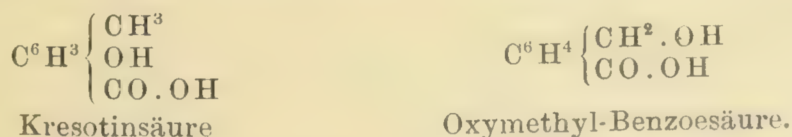
$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} = CO^2 + C^6H^5.OH$$

Oxybenzoesäure Benzophenol

Die einbasischen und zweiatomigen Phenolsäuren, in denen sich das Phenolhydroxyl: OH, zur Carboxylgruppe: CO.OH, in der Orthostellung (1, 2) befindet, sind mit Wasserdämpfen flüchtig, lösen sich leicht in Chloroform und werden in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid violett oder blauviolett gefärbt. Beständiger als die Ortho- und Paraphenolsäuren sind meist die entsprechenden Metaverbindungen. Dieselben liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure eine rotbraune Färbung infolge Bildung von Oxyanthrachinonen.

B. Aromatische Alkoholsäuren.

Isomer mit den aromatischen Phenolsäuren sind die aromatischen Alkoholsäuren. Während in ersteren die wirklichen Hydroxylgruppen sich direkt am Benzolkern befinden, sind sie in letzteren in den der Fettkörperklasse angehörenden Seitenketten enthalten, z. B.:

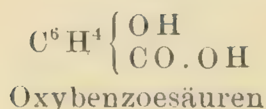


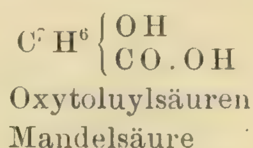
$$C^6H^3\begin{cases}CH^3\\OH\\CO.OH\end{cases} \qquad C^6H^4\begin{cases}CH^2.OH\\CO.OH\end{cases}$$

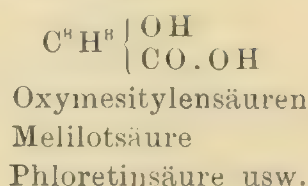
Kresotinsäure Oxymethyl-Benzoesäure.

Die aromatischen Alkoholsäuren entsprechen in ihrem Verhalten und in ihren Bildungsweisen den Alkoholsäuren der Fettkörperklasse (s. S. 535 u. f.). Die aromatischen Alkoholsäuren sind in Wasser leichter löslich, jedoch von geringerer Beständigkeit als die entsprechenden Phenolsäuren.

I. Einbasische und zweiatomige Säuren.


$C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxybenzoesäuren


$C^7H^6 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxytoluylsäuren
Mandelsäure


$C^8H^8 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$
Oxymesitylensäuren
Melilotsäure
Phloretinsäure usw.

Von Säuren der Formel $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ sind drei Isomere bekannt: die Orthooxybenzoesäure oder Salicylsäure, die Metaoxybenzoesäure und die Paraoxybenzoesäure.

1. **Salicylsäure:** $C^6H^4 \begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (1, 2).

Molekulargewicht: 138 (*138,05 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 60,85; H: 4,38; O: 34,77.)

Syn.: ***Acidum salicylicum***, ***Acidum spiricum***, Spirsäure, Orthooxybenzoesäure.

Geschichtliches. Die Salicylsäure wurde i. J. 1839 von Löwig aus den Blüten der *Spiraea ulmaria* isoliert; kurz zuvor war dieselbe von Piria aus Salicylsäurealdehyd durch Schmelzen mit Kalihydrat dargestellt worden. Ihre fabrikmäßige Darstellung aus Phenol und ihre Bedeutung als Antisepticum lehrte H. Kolbe i. J. 1874. Das zurzeit hauptsächlich benutzte Darstellungsverfahren, bestehend in der Umlagerung von Natriumphenylcarbonat, entdeckte R. Schmitt 1884.

Vorkommen. Die Salicylsäure findet sich im freien Zustande in den Blüten von *Spiraea ulmaria*, sowie neben Salicylsäurealdehyd auch in denen anderer krautartiger Spiräaarten (Löwig, Weidmann). Auch in der Wurzel von *Jonidium Ipecacuanha*, von *Viola tricolor* und von anderen Violaarten (Mandelin), sowie in den Blättern und Stengeln der Tulpen, Hyazinthen, Yuccas und anderer Liliaceen kommen geringe Mengen von Salicylsäure (zum Teil vielleicht als Methyläther) vor (Griffiths). Spuren von Salicylsäure finden sich auch in den Erdbeeren, Himbeeren, Johannisbeeren, Pflaumen, Kirschen, Aprikosen (Traphagen, Burke u. a.). Als Methyläther findet die Salicylsäure sich in verschiedenen Pflanzen, z. B. in der Senegawurzel (Reuter), in der Wurzel von *Spiraea ulmaria* (Nietzki), in dem ätherischen Öl von *Betula lenta* (Petitgrew), von *Monotropa hypopitys* (Winckler), von *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl), sowie in dem einiger anderer Gaultheria- und Ericaarten usw. (Cahours, Procter, Köhler u. a.), im algerischen Rautenöl (Power, Lees), im Tuberosenöl (A. Hesse), im Ylang-Ylangöl (Schimmel u. Co.) (s. auch S. 205 und Salicylsäure-Methyläther). Auch in dem ätherischen Öl der Gewürznelken kommt zeitweilig etwas Salicylsäure vor.

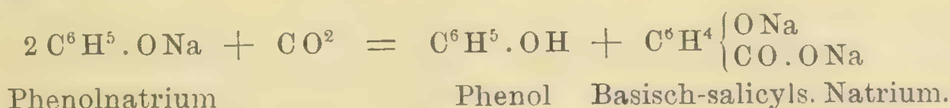
Die Salicylsäure entsteht bei der Oxydation ihres Aldehyds, des Salicylsäurealdehyds (s. S. 1134) und des Saligenins (s. S. 1124). Sie wird ferner gebildet beim vorsichtigen Schmelzen von Orthochlor- und Orthobrombenzoesäure: $C^6H^4Cl—CO.OH$ (1, 2) und $C^6H^4Br—CO.OH$ (1, 2), von Orthotoluolsulfosäure: $C^6H^4(CH^3).SO^3H$ (1, 2), von Ortho-

kresol: $C^6H^4(CH^3).OH$ (1, 2), von Salicin, von Cumarin, von Indigo usw. mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Salicylsäure diente früher besonders das Gaultheriaöl, gegenwärtig findet ausschließlich das Phenol hierzu Verwendung.

a) Aus Gaultheriaöl. 2 Tle. Gaultheriaöl werden mit 3 Tln. Kalilauge von $33^1/_3$ Proz. unter häufigem Umschwenken im Wasserbade erwärmt und hierdurch der in dem Öl enthaltene Salicylsäure-Methyläther in Methylalkohol und salicylsaures Kalium verwandelt. Aus der filtrierten Lösung letzteren Salzes wird alsdann die Salicylsäure durch Zusatz von Salzsäure abgeschieden und durch Umkristallisation aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol gereinigt.

b) Aus Phenol. Zur Darstellung von Salicylsäure aus Phenol führt man dieses zunächst in Phenolnatrium über und erhitzt letzteres alsdann im staubig trockenen Zustande in einem Strom von Kohlensäureanhydrid. Zur Gewinnung von Phenolnatrium: $C^6H^5.ONa$, löst man in starker Natronlauge so viel geschmolzenes Phenol auf, daß gleiche Moleküle NaOH und $C^6H^5.OH$ zur gegenseitigen Einwirkung gelangen, und dampft dann die Lösung in einem flachen eisernen Kessel unter Umrühren und zuletzt unter Zerreiben der Masse zur staubigen Trockne ein. Das so gewonnene trockene Phenolnatrium wurde früher nach dem Verfahren von H. Kolbe in einer metallenen Retorte im Öl- oder Luftbade langsam erhitzt. Sobald der Retorteninhalt ungefähr eine Temperatur von 100° angenommen hatte, begann man mit dem Einleiten eines nicht zu raschen Stromes von trockenem Kohlensäureanhydrid, ließ dann die Temperatur langsam höher steigen, bis sie im Verlauf mehrerer Stunden etwa 180° erreichte. Zuletzt steigerte man die Temperatur auf 220 bis 250°. Die Umsetzung war beendet, wenn bei letzterer Temperatur und bei fortwährendem Einleiten von Kohlensäureanhydrid kein Phenol mehr abdestillierte:



$$2\,C^6H^5.ONa + CO^2 = C^6H^5.OH + C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases}$$

Phenolnatrium — Phenol — Basisch-salicyls. Natrium.

Bei obigem Prozeß wurde somit nur die Hälfte des angewendeten Phenols in salicylsaures Salz verwandelt, während die andere Hälfte unverändert in die Vorlage überging. Das auf diese Weise gewonnene basischsalicylsaure Natrium wurde alsdann in Wasser gelöst und aus dieser Lösung durch Zusatz von Salzsäure die Salicylsäure abgeschieden:



$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CO.ONa\end{cases} + 2\,HCl = 2\,NaCl + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}.$$

Nach dem Sammeln auf einem Spitzbeutel, Auswaschen mit kaltem Wasser und Auspressen wird die Salicylsäure durch Digestion mit Calciumcarbonat in ihr Calciumsalz übergeführt, die Lösung des letzteren mit Kohle entfärbt und dann daraus die Salicylsäure von neuem durch Salzsäure ausgeschieden. Diese Salicylsäure wird schließlich noch durch wiederholte Umkristallisation aus heißem Wasser weiter gereinigt.

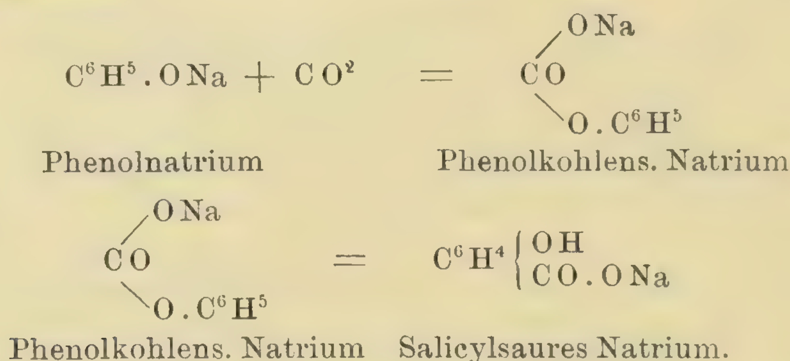
Phenolcalcium: $(C^6H^5.O)^2Ca$, und Phenolbaryum: $(C^6H^5.O)^2Ba$, liefern unter obigen Bedingungen ebenfalls Salicylsäure, wenn auch in geringerer Menge als bei Anwendung von Phenolnatrium.

Wird Phenolkalium: $C^6H^5.OK$, im Kohlensäureanhydridstrom bis auf 150° erhitzt, so wird es ebenso wie das Phenolnatrium in salicylsaures Salz verwandelt; findet dagegen der Prozeß bei höherer Temperatur statt, so entsteht neben salicylsaurem Salz auch das der ihr isomeren Paraoxy-

benzoesäure. Die Bildung letzteren Salzes findet bei zunehmender Temperatur in immer reichlicherem Maße statt, bis bei 220° es fast ausschließlich nur erzeugt wird.

Wird das basisch-salicylsaure Natrium im Kohlensäurestrom auf 360 bis 380° erhitzt, so entsteht Phenoldicarbonsäure: $C^6H^3\left\{\begin{matrix}OH\\(CO.OH)^2\end{matrix}\right.$, neben Phenoltricarbonsäure: $C^6H^2\left\{\begin{matrix}OH\\(CO.OH)^3\end{matrix}\right.$ (Oxytrimesinsäure).

Nach dem Verfahren von R. Schmitt wird gegenwärtig besonders trockenes Phenolnatrium im Autoklaven unter Abkühlung und unter Druck mit Kohlensäureanhydrid gesättigt und hierauf das zunächst gebildete phenolkohlensaure Natrium durch Erhitzen auf 120 bis 130° in salicylsaures Natrium übergeführt:



Ob die Reaktion wirklich im Sinne obiger Gleichungen verläuft oder ob hierbei als Zwischenprodukt Phenolnatriumcarbonsäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}ONa\\CO.OH\end{matrix}\right.$ entsteht, ist zweifelhaft, jedenfalls wird nach diesem Verfahren die ganze Menge des angewendeten Phenols in Salicylsäure übergeführt. Die Abscheidung und Reinigung der auf diese Weise gebildeten Salicylsäure geschieht, wie oben erörtert ist.

Nach P. W. Hofmann läßt sich die Lösung des nach obigen Angaben gewonnenen salicylsauren Natriums auch derartig reinigen, daß man sie unter Erwärmen mit so viel Zinnchlorürlösung versetzt, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist, hierauf die wasserhelle Flüssigkeit von dem öligen Bodensatz abgießt und daraus die Salicylsäure abscheidet.

Eigenschaften. Die Salicylsäure kristallisiert aus Wasser in langen, farb- und geruchlosen Nadeln, aus Alkohol und Äther in vierseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 156,5 bis 157°. Bei vorsichtigem Erhitzen, langsam schon im Wasserbade, sublimiert die Salicylsäure ohne Zersetzung in feinen Nadeln. Auch mit Wasserdämpfen läßt sich die Salicylsäure verflüchtigen. Bei raschem Erhitzen zerfällt sie zum Teil in Phenol und Kohlensäureanhydrid:



Dieselbe Zersetzung findet statt, wenn Salicylsäure mit Ätzkalk destilliert oder mit Wasser auf 220° oder mit Jodwasserstoffsäure auf 150° erhitzt wird. Wird trockene Salicylsäure in einer CO^2-Atmosphäre vier Stunden lang auf 220 bis 230° erhitzt, so geht sie zum großen Teil in Salol (s. S. 1182) über. Die Salicylsäure löst sich in 13 Tln. kochenden Wassers und in 444 Tln. von 15° zu einer sauer reagierenden, nicht giftigen, stark antiseptisch wirkenden Flüssigkeit von saurem

und gleichzeitig etwas süßlichem Geschmack. In Alkohol (1 : 2), Äther (1 : 2), Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Aceton, in der Wärme auch in Glycerin und in fetten und ätherischen Ölen, ist sie leicht löslich. Manche Salzlösungen, wie z. B. die des essigsauren, phosphorsauren und borsauren Natriums, nehmen Salicylsäure in beträchtlicher Menge, unter Bildung salicylsaurer Salze, auf. Die Lösung von Salicylsäure in Boraxlösung zeichnet sich durch einen intensiv bitteren Geschmack aus, vielleicht bedingt durch die Bildung von Borylnatriumsalicylat: $[C^6H^4(OH)CO\,.\,O(BO) + C^6H^4(OH)CO\,.\,ONa]$. Letztere Verbindung resultiert in Kristallwarzen durch Lösen gleicher Moleküle Borsäure, Natriumsalicylat und Salicylsäure in heißem Wasser und Erkaltenlassen der Lösung. Auch Kalium-, Calcium- und Magnesiumsalicylat liefern ähnliche Verbindungen.

Der Staub der Salicylsäure bewirkt heftiges Niesen und Reiz zum Husten.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die reine Salicylsäure in der Kälte ohne Färbung und ohne Zersetzung, nach der Verdünnung mit Wasser scheidet sie sich daher unverändert wieder ab; beim Erwärmen resultiert Monosulfosalicylsäure: $C^6H^3(SO^3H)\left\{\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$. Das saure Natriumsalz dieser Sulfosäure: $C^6H^3(SO^3Na)(OH)CO\,.\,OH + 2H^2O$, ist arzneilich empfohlen; weißes, kristallinisches, in etwa 25 Tln. Wasser lösliches Pulver oder farblose Nadeln.

Rauchende Salpetersäure führt die Salicylsäure in Ortho- und Para-Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)\left\{\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$, und in farblose Dinitrosalicylsäure: $C^6H^2(NO^2)^2\left\{\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$ (Schmelzp. 173°), über. Die Ortho-Nitrosalicylsäure (1, 2, 3) ist wasserhaltig ($+ H^2O$) ungefärbt, wasserfrei von gelber Farbe, sie schmilzt wasserfrei bei 144°; die Para-Nitrosalicylsäure ($CO\,.\,OH : OH : NO^2 = 1 : 2 : 5$), welche auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo entsteht (Anilsäure), bildet glänzende, bei 228° schmelzende, farblose Nadeln. Die wässerige Lösung dieser Nitrosalicylsäuren wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird die Para-Nitrosalicylsäure in die nicht sehr beständige Para-Amidosalicylsäure: $C^6H^3(NH^2)\left\{\begin{matrix}OH\\CO\,.\,OH\end{matrix}\right.$, verwandelt. Beim Kochen mit Salpetersäure wird die Salicylsäure vollständig zu Kohlensäure und Wasser oxydiert. Chromsäure oxydiert die Salicylsäure zu CO^2 und wenig Ameisensäure. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt bei vorsichtigem Zusatz zu einer Lösung von Salicylsäure in überschüssiger Natriumcarbonatlösung eine scharlachrote Färbung. Über das Verhalten gegen Natriumamalgam s. S. 1177.

Chlor führt die Salicylsäure leicht in Chlorsalicylsäure: $C^6H^3Cl(OH)-CO\,.\,OH$, über; Brom scheidet aus der wässerigen Lösung der Salicylsäure Tribromphenol: $C^6H^2Br^3\,.\,OH$, und Tribromphenolbrom: $C^6H^2Br^3\,.\,OBr$, als gelblich weißen Niederschlag ab. Durch Eintragen von trockener Salicylsäure in eine kalte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff wird die in weißen, bei 164 bis 165° schmelzenden Nadeln kristallisierende Para-Bromsalicylsäure: $C^6H^3Br(OH)-CO\,.\,OH$, gebildet. Dibromsalicylsäure s. S. 1184. Jod führt die Salicylsäure in alkalischer Lösung oder in wässeriger Lösung bei Gegenwart von Jodsäure in ein Gemisch von Mono-, Di- und

Trijodsalicylsäuren über (s. auch S. 1184). Phosphorpentachlorid verwandelt die Salicylsäure in Chlorbenzoylchlorid: $C^6H^4Cl-COCl$, ein gegen 240° siedendes Öl. Phosphoroxychlorid erzeugt aus Salicylsäure, die in Toluol gelöst ist, neben dem in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen, bei 322 bis 325° schmelzenden Polysalicylid: $\left[C^6H^4<{O- \atop CO}\right]^n$, Salicylsäureanhydrid: $\left[C^6H^4<{O- \atop CO}\right]^4$ (Salicylid), welches in glänzenden, bei 261 bis 262° schmelzenden Nadeln kristallisiert und sich leicht mit Chloroform verbindet (s. S. 167).

Erkennung. Zur Erkennung der Salicylsäure dient besonders ihr charakteristisches Verhalten gegen Eisenoxydsalze. Versetzt man die wässerige oder alkoholische Lösung der Salicylsäure mit etwas Eisenchlorid, so tritt sofort eine dauernde, schön violette Färbung ein (s. S. 1178). Ein Überschuß von Mineralsäuren, sowie die Anwesenheit von ätzenden Alkalien, Alkalicarbonaten, Borax, Natriumphosphat usw. hindern die Reaktion. Diese Reaktion tritt noch in einer Verdünnung von 1 : 50000 auf. Ihrer großen Empfindlichkeit wegen hat man dieselbe umgekehrt auch zum Nachweis von Eisenoxydsalzen benutzt, jedoch ist in angesäuerten Flüssigkeiten der Nachweis des Eisens mittels Rhodankalium oder Ferrocyankalium ein schärferer und sicherer als mittels Salicylsäurelösung. Wird die durch Eisenchlorid violett gefärbte wässerige Salicylsäurelösung mit Äther oder Chloroform geschüttelt, so verschwindet die Violettfärbung nicht, wogegen die durch Salicylaldehyd und Salicylsäure-Methyläther hervorgerufene Violettfärbung unter den gleichen Bedingungen wieder verschwindet. Oxydfreie Eisenoxydulsalze färben die Salicylsäurelösung nicht.

Kupfersulfatlösung färbt die Lösung der Salicylsäure schön grün; freie Säuren, ebenso ätzende Alkalien hindern diese Reaktion.

Die beiden Isomeren der Salicylsäure, die Meta- und Paraoxybenzoesäure, geben mit Eisenchlorid keine Färbung. Kocht man ferner die Salicylsäure mit Kalkwasser im Überschuß, so scheidet sich unlösliches basisch-salicylsaures Calcium aus, wogegen die Kalksalze der beiden anderen Oxybenzoesäuren gelöst bleiben. Letztere Säuren lösen sich ferner sehr wenig in Chloroform, während die Salicylsäure darin leicht löslich ist. Beim Erhitzen mit Ätzkalk liefert die Salicylsäure, wie auch ihre Isomeren, Phenol.

Anwendung. Die Salicylsäure findet, außer zu arzneilichen Zwecken, wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften besonders Verwendung zur Konservierung von Speisen und Getränken, sowie zur Herstellung von Verbandmaterialien. Als Antisepticum hat sie vor der Carbolsäure den Vorzug, daß sie geruchlos und in verdünnter Lösung auch nahezu geschmacklos ist, ferner, daß sie keine giftigen Eigenschaften besitzt.

Prüfung. Die arzneilich anzuwendende Salicylsäure bilde zarte, weiße Nadeln, welche durchaus keinen phenolartigen Geruch besitzen. Letzterer tritt besonders hervor, wenn man in das während einiger Zeit verschlossen gewesene Standgefäß hineinriecht. Sie schmelze bei 156 bis 157°. Auf dem

Platinblech erhitzt, verflüchtige sie sich vollständig, ohne dabei Verkohlung zu zeigen. In der 20fachen Menge kochenden Wassers und in der dreifachen Menge Alkohol und Äther löse sich die Salicylsäure vollständig klar und farblos auf. Schüttelt man ferner etwa eine Messerspitze voll von der zu prüfenden Säure mit 4 bis 5 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure, so löse sie sich allmählich ohne Färbung oder doch nur mit *sehr schwach* gelblicher Färbung auf. Die Anwesenheit harzartiger Substanzen würde sich durch eine mehr oder minder starke Färbung der Schwefelsäure kundtun. Auch in Ammoniakflüssigkeit sei die Salicylsäure klar und farblos löslich.

Man löse ferner etwa 0,5 g der zu prüfenden Salicylsäure auf einem Uhrglase in wenig absolutem Alkohol und lasse die Lösung, auf einer weißen Unterlage stehend, vor Staub geschützt freiwillig verdunsten. Reine Salicylsäure bleibt hierbei als eine vollkommen ungefärbte Kristallmasse zurück, wogegen bei einem harz- oder farbstoffhaltigen Präparat besonders die Spitzen des Verdunstungsrückstandes oder der entstandenen Effloreszenzen mehr oder minder gelb gefärbt erscheinen.

Schüttelt man die Lösung der Salicylsäure in überschüssiger *kalter* Natriumcarbonatlösung mit Äther, so hinterlasse letzterer nur einen kaum wahrnehmbaren, nicht nach Phenol riechenden Rückstand. Die Lösung der Salicylsäure in Alkohol (1:10) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung nicht getrübt.

Nachweis der Salicylsäure im Harn. Die Anwesenheit der Salicylsäure im Harn läßt sich nach dem Genuß von Salicylsäure enthaltenden Stoffen[1]) meist direkt in demselben durch Zusatz von wenig verdünnter Eisenchlorid- oder besser Eisenalaunlösung nachweisen, indem auf Zusatz dieser Reagenzien eine violette Färbung eintritt. Auch auf Zusatz von Kupfersulfatlösung färbt sich salicylsäurehaltiger Harn meist intensiv grün. Sollte diese direkte Prüfung ein negatives Resultat ergeben, so dampfe man 50 bis 100 ccm des zu untersuchenden Harns auf ein kleines Volum ein, säuere den Verdampfungsrückstand mit Salzsäure an und schüttele denselben oder auch direkt den mit Salzsäure angesäuerten Harn mit einem Gemisch gleicher Volume Äther und Petroleumäther aus. Den so erzielten ätherischen Auszug lasse man verdunsten, nehme hierauf den Verdunstungsrückstand mit heißem Wasser oder mit verdünntem Alkohol auf und prüfe letztere Lösungen nach der Filtration mit verdünnter Eisenalaunlösung.

Der Äther-Petroleumätherauszug kann auch direkt mit 1 bis 2 ccm Wasser, dem etwas Eisenalaunlösung zugefügt ist, geschüttelt werden; bei Gegenwart von Salicylsäure nimmt die wässerige Flüssigkeitsschicht eine violette Färbung an.

Bier, Wein und Fruchtsäfte können ähnlich wie der Harn leicht auf Salicylsäuregehalt geprüft werden. Da viele Früchte Spuren von Salicylsäure als normalen Bestandteil enthalten (s. S. 1168), so wende man von den Fruchtsäften nur 50 g zur Prüfung an, bzw. verwende als Vergleichsobjekt die gleiche Menge eines notorisch echten Fruchtsaftes. Über die Unterscheidung der Salicylsäure von Maltol s. S. 1016.

Zum Nachweis der Salicylsäure in der *Milch* erhitzt man 20 ccm davon mit 20 ccm rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,19), bis sich das Caseïn gelöst

---

[1]) Ein Teil der Salicylsäure ist in dem Harn als *Salicylursäure*: $\begin{matrix} CH^2.NH(C^7H^5O^2) \\ | \\ CO.OH \end{matrix}$, enthalten, welche jedoch durch Eisenchlorid ebenfalls violett gefärbt wird und unter obigen Bedingungen zum Nachweis gelangt. Die Salicylursäure bildet dünne, bei 160^0 schmelzende Nadeln, welche in Wasser schwer löslich sind.

hat, schüttelt nach dem Erkalten die Mischung mit 20 ccm Äther aus und läßt hierauf letzteren verdunsten. Das restierende Fett wird alsdann mit 5 ccm heißem Wasser tüchtig durchgeschüttelt, der wässerige Auszug durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert und schließlich mit einigen Tropfen verdünnter Eisenalaun- oder Eisenchloridlösung versetzt.

Quantitative Bestimmung der Salicylsäure in Verbandstoffen. Um den Salicylsäuregehalt von Verbandstoffen quantitativ zu ermitteln, ziehe man 5 g einer Durchschnittsprobe mit Äther, am geeignetsten im Soxhletschen Apparate (s. Milch), aus, destilliere den Äther ab und bestimme den Salicylsäuregehalt des Rückstandes auf maßanalytischem Wege. Zu diesem Zweck löse man denselben in etwas Alkohol, verdünne die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung, füge einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und lasse unter Umschwenken aus einer Bürette so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis eine bleibende Rosafärbung eintritt. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge = 0,0138 g Salicylsäure.

Die Extraktion der Verbandstoffe (5 g) kann auch in einem verschließbaren Schüttelzylinder mit 100 ccm Äther geschehen. In letzterem Falle filtriere man einen aliquoten Teil des Ätherauszuges (50 ccm oder mehr) durch ein gut bedecktes Filter ab und verfahre dann, wie oben angegeben.

Da die Salicylsäure durch überschüssiges Brom in ein Gemisch von Tribromphenol und Tribromphenolbrom übergeführt wird, so kann dieselbe auch, entsprechend dem Phenol, nach dem Verfahren von Koppeschaar-Beckurts (s. S. 1073) bestimmt werden. 6 Atome Br = 480 g Br entsprechen hierbei 1 Mol. $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ = 138 g $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$. Es sind hierbei die gleichen Versuchsbedingungen wie bei der Bestimmung des Phenols einzuhalten.

Aseptinsäure ist eine Lösung von 0,3 g Salicylsäure, 0,5 g Borsäure in 100 g Wasserstoffsuperoxydlösung von 1,5 Proz.; Eulyptol eine Mischung aus 6 Tln. Salicylsäure, 1 Tl. Phenol und 1 Tl. Eucalyptol; Borosal eine wässerige Lösung von Salicylsäure, Borax, Alaun und Glycerin; Borovertin soll borsaures Hexamethylentetramin (s. S. 344) sein.

Salicylsaure Salze, Salicylate.

Obschon die Salicylsäure nur eine einbasische Säure ist, vermag sie doch infolge ihrer durch den Phenolcharakter bedingten Zweiatomigkeit zwei Reihen von Salzen zu bilden. Die neutralen, der Formel $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM^I\end{cases}$ (M^I = einwertiges Metall) entsprechenden Salicylate entstehen, wie bereits S. 1166 erwähnt, bei der Neutralisation der Salicylsäure mit den Carbonaten der betreffenden Metalle, wogegen die der Formel $C^6H^4\begin{cases}OM^I\\CO.OM^I\end{cases}$ entsprechenden basischen Salicylate bei der Einwirkung ätzender Alkalien oder ätzender alkalischer Erden im Überschuß gebildet werden. Außer diesen beiden Arten von Salzen sind von der Salicylsäure auch noch einige übersaure, der Formel $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OM^I\end{cases} + C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]$ entsprechende Verbindungen bekannt. Letztere zerfallen jedoch schon bei dem Zusammenbringen mit Wasser in Salicylsäure und neutrales Salicylat.

Bei der Darstellung der Salicylate ist hohe Temperatur möglichst zu vermeiden, da anderenfalls leicht eine Zersetzung in Carbonat und Phenol eintritt. Letztere Zersetzung vollzieht sich vollständig, wenn die Salicylate der trockenen Destillation unterworfen werden. Die wässerige Lösung der Alkalisalicylate nimmt beim Eindampfen, namentlich bei Alkaliüberschuß, leicht eine braune Färbung an. Zur Verhütung dieser Zersetzung pflegt bei der Darstellung der Alkalisalicylate ein geringer Überschuß an Salicylsäure angewendet zu werden.

Aus der konzentrierten Lösung der Salicylate scheidet Salzsäure die Salicylsäure kristallinisch ab. Eisenchlorid erteilt derselben eine violette Färbung.



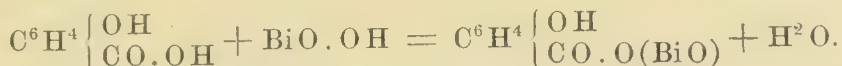
Basisch-Wismutsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O(BiO).\end{cases}$

Molekulargewicht: 361,5.

(In 100 Tln., $C^{14}H^{10}O^5$: 35,69; Bi^2O^3: 64,31.)

Syn.: *Bismuthum subsalicylicum*, *Bismuthum salicylicum*.

Darstellung. Das aus 484,5 Tln. neutralen Wismutnitrats dargestellte Wismuthydroxyd (s. S. 1153) werde nach dem sorgfältigen Auswaschen in feuchtem Zustande mit 138 Tln. Salicylsäure zusammengebracht und das Gemisch, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, im Wasserbade erwärmt, bis es kristallinische Beschaffenheit angenommen hat (B. Fischer, B. Grützner):



$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} + BiO.OH = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O(BiO)\end{cases} + H^2O.$$

Das gebildete Wismutsalicylat werde hierauf abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und bei 70 bis 75^0 getrocknet.

Eigenschaften. Das Basisch-Wismutsalicylat bildet ein weißes, kristallinisches, in kaltem Wasser unlösliches, in kochendem Wasser in Spuren lösliches Pulver, welches feuchtes blaues Lackmuspapier nur allmählich schwach rötet. Durch verdünnte Eisenchloridlösung wird es violett gefärbt.

Prüfung. Zur Bestimmung des Wismutgehalts glühe man etwa 1 g (genau gewogen) vorsichtig in einem Porzellantiegel, durchfeuchte den Rückstand mit Salpetersäure, verdunste die Säure, glühe alsdann von neuem und wäge das restierende Bi^2O^3 nach dem Erkalten. Das Präparat enthalte mindestens 63 Proz., jedoch nicht mehr als 65 Proz. Bi^2O^3. Das so erhaltene Wismutoxyd werde zerrieben, in Salpetersäure gelöst, diese Lösung mit Wasser, ohne jedoch hierdurch eine Trübung zu veranlassen, verdünnt und in vier Teile geteilt. Je ein Teil dieser Flüssigkeit werde mit einem Tropfen Baryumnitrat- und Silbernitratlösung, sowie (zur Prüfung auf Blei) mit dem dreifachen Volum verdünnter Schwefelsäure versetzt: es trete auch nach längerer Zeit keine Trübung ein. — Die durch H^2S von Wismut befreite Lösung hinterlasse beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand.

Werden 0,5 g Basisch-Wismutsalicylat mit 5 ccm kaltem Wasser geschüttelt, so röte das Filtrat blaues Lackmuspapier nicht sofort (Salicylsäure).

Mit Ammoniak digeriert, liefere das Wismutsalicylat keine Blaufärbung (Kupfer). Wird ferner 1 g Wismutsalicylat mit 3 ccm Bettendorfschem Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 515) geschüttelt, so zeige sich nach einstündigem Stehen keine bräunliche Färbung. Werden endlich 0,5 g des Präparats mit

5 ccm Natronlauge von 15 Proz. und je 0,5 g Zinkfeile und Eisenpulver erwärmt, so trete kein Geruch nach Ammoniak auf (Salpetersäure).

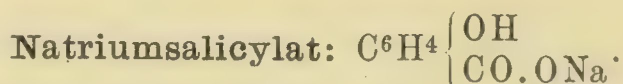
Neutrales Wismutsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^3Bi$, soll beim Fällen einer Lösung von neutralem Wismutnitrat (2 Mol.) in verdünnter Salpetersäure durch eine schwach alkalische Lösung von Natriumsalicylat (6 Mol.) entstehen; der Niederschlag ist alsdann durch Dekantieren auszuwaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reaktion auf Salpetersäure mehr liefert, und schließlich bei 40° zu trocknen (H. Beckurts).

Nach den Angaben der chemischen Fabrik von Heyden ist obiges Salicylat ein Gemisch aus Wismutdisalicylat und freier Salicylsäure, aus welchem man das Disalicylat gewinnen kann, wenn man die Salicylsäure durch Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln in der Kälte entfernt.

Das Wismutdisalicylat: $\begin{matrix}HO.C^6H^4-CO.O\\HO.C^6H^4-CO.O\end{matrix}>Bi.OH$, bildet ein weißes, nahezu geschmackloses Pulver. Durch Kochen mit Wasser oder beim Behandeln mit heißem, verdünntem Alkohol geht es in Salicylat: $C^6H^4(OH)CO.O(BiO)$, über. An kaltes Wasser gibt das Wismutdisalicylat keine Salicylsäure ab.

Ob noch andere einheitliche Wismutsalicylate wirklich existieren, wie z. B. die von Thibault dargestellte Verbindung $(C^7H^6O^3)^3Bi^2O^2$ (?), ist zweifelhaft.

Kaliumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OK\end{cases} + \frac{1}{2}H^2O$, wird entsprechend dem Natriumsalz dargestellt. Aus starkem Alkohol kristallisiert es in farblosen, seideglänzenden Nadeln, welche leicht in Wasser löslich sind.



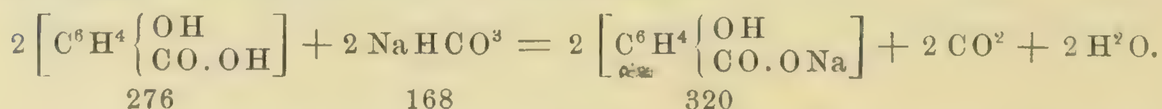
Natriumsalicylat: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}$.

Molekulargewicht: 160 (*160,1 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{14}H^{10}O^5$: 80,61; Na^2O: 19,39.)

Syn.: *Natrium salicylicum.*

Darstellung. 16,5 Tle. reinster Salicylsäure und 10 Tle. reinsten Natriumbicarbonats werden in einer geräumigen Porzellanschale mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt und nach dem Entweichen des größten Teils der Kohlensäure im Wasserbade bei einer 50 bis 60° nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne gebracht:



$$\underset{276}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}\right]} + \underset{168}{2\,NaHCO^3} = \underset{320}{2\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases}\right]} + 2\,CO^2 + 2\,H^2O.$$

Das trockene Natriumsalicylat ist hierauf noch aus heißem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Äther, umzukristallisieren.

Zur Erzielung eines rein weißen, haltbaren Präparats ist es erforderlich, daß reinste Salicylsäure und reinstes, eisenfreies Natriumbicarbonat angewendet werde. Es ist ferner notwendig, daß ein geringer Überschuß von Salicylsäure vorhanden ist, da schwach alkalische, häufig sogar auch vollkommen neutrale Lösungen von Natriumsalicylat sich beim Eindampfen bräunlich färben. Man überzeuge sich daher vor dem Eindampfen, daß die Salzmasse wirklich noch deutlich sauer reagiert. Zu diesem Zweck verdünne man eine Probe derselben mit Wasser und prüfe die Lösung, nachdem die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen ausgetrieben ist, mit empfindlichem blauen Lackmuspapier.

Das Natriumsalicylat werde in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt. 16,5 Tle. Salicylsäure liefern 19,1 Tle. Natriumsalicylat:

$$276:320 = 16{,}5:x; \quad x = 19{,}1.$$

Eigenschaften. Das auf obige Weise dargestellte Natriumsalicylat bildet ein weißes, kristallinisches Pulver oder, nach Umkristallisation aus heißem, starkem Alkohol, kleine, glänzende, schuppige, wasserfreie Kristalle. Es löst sich in etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Wasser (bei 15° 65:100) zu einer neutralen, süßlich-salzig schmeckenden Flüssigkeit. An Alkohol erfordert es etwa 6 Tle. zur Lösung. Eisenchlorid färbt diese Lösungen dunkelviolett, Kupfersulfat intensiv grün. Löst man in der sehr konzentrierten wässerigen Lösung des Natriumsalicylats eine äquivalente Menge von Salicylsäure auf, so scheiden sich allmählich harte, wasserhelle Kristalle des übersauren Salzes, $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.ONa\end{matrix}\right. + C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.\right]$, aus. Durch viel Wasser zerfällt letzteres Salz in seine beiden Komponenten. Natriumamalgam führt das Natriumsalicylat, bei Gegenwart von Borsäure, in Salicylaldehyd: $C^6H^4(OH)CH:O$, über. Auch durch elektrolytische Reduktion wird letztere Verbindung unter den gleichen Bedingungen gebildet.

Das neutrale Natriumsalicylat findet ausgedehnte arzneiliche Verwendung als Heilmittel des Gelenkrheumatismus, der Gicht usw.

Prüfung. Das Natriumsalicylat bilde ein vollkommen weißes, kristallinisches Pulver oder weiße, blättrige Kriställchen. In beiden Formen sei es absolut frei von phenolartigem Geruch und löse sich in der zweifachen Gewichtsmenge Wasser zu einer klaren, nach dem Verdünnen mit der vierfachen Menge Wasser farblosen, neutralen oder doch nur schwach sauer reagierenden, süßlich-salzig, jedoch durchaus milde schmeckenden Flüssigkeit. Beim Schütteln mit etwa der 10- bis 15fachen Menge reiner konzentrierter Schwefelsäure brause es nicht auf und verursache keine merkliche Färbung. Die mit der $1\frac{1}{2}$fachen Menge Alkohol versetzte und dann mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Salzes (1:20) erleide durch Silbernitratlösung keine Trübung. Die wässerige Lösung des Natriumsalicylats (1:20) erleide durch Chlorbaryumlösung und durch Schwefelwasserstoffwasser keine Veränderung.

Der aus Natriumcarbonat bestehende Glührückstand des Natriumsalicylats betrage annähernd 33,1 Proz.

Als *Liquor natrii salicylici* findet eine Lösung von $33\frac{1}{3}$ Proz. Natriumsalicylat arzneiliche Verwendung. Zur Darstellung desselben löse man 16,6 Tle. reinster Salicylsäure und 10 Tle. reinsten Natriumcarbonats in 40 Tln. Wasser auf, treibe die Kohlensäure durch gelindes Erwärmen aus und bewahre die infolge eines geringen Salicylsäureüberschusses noch schwach sauer reagierende Flüssigkeit in wohlverschlossenen Gefäßen auf. Das spezifische Gewicht einer solchen Lösung beträgt bei 17° 1,152.

Borsalyl ist ein Gemisch aus 32 Tln. Natriumsalicylat und 25 Tln. Borsäure.

Lithiumsalicylat: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OLi\end{matrix}\right.$, *Lithium salicylicum*, bereitet durch Neutralisation von 10 Tln. Salicylsäure mit etwa 2,6 Tln. Lithiumcarbonat unter den bei Natriumsalicylat angegebenen Vorsichtsmaßregeln, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver.

Prüfung. Die Prüfung des Lithiumsalicylats ist entsprechend der des Natriumsalicylats auszuführen. Wird der Glührückstand von 0,3 g Lithiumsalicylat in 1 ccm Salzsäure gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft, so verbleibe ein Rückstand, der sich in 3 ccm Alkohol klar löst (Natriumsalz).

Ammoniumsalicylat: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.ONH^4\end{matrix}\right. + \frac{1}{2}H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation von Salicylsäure (10 Tln.) mit Ammoniakflüssigkeit (etwa 12,3 Tln. von 10 Proz.) und Verdunsten der noch sehr schwach sauer reagierenden Lösung bei mäßiger Wärme (50 bis 60°). Dasselbe bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver oder feine nadelförmige Kristalle (aus alkoholhaltigem Chloroform abgeschieden).

Calciumsalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Ca + 2H^2O$, dargestellt durch Neutralisation von Salicylsäure in der Wärme mit Calciumcarbonat und freiwilliges Verdunsten der so erzielten Lösung im Vakuum, bildet in Wasser leicht lösliche, bitter schmeckende Oktaeder. Kocht man das neutrale Calciumsalicylat mit überschüssigem Kalkwasser oder einer Lösung von Zuckerkalk, so scheidet sich Basisch-Calciumsalicylat: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CO.O\end{matrix}\right.>Ca + 2H^2O$, als ein kristallinisches, in Wasser nahezu unlösliches Pulver aus. Dieses Verhalten dient, wie bereits S. 1172 erwähnt, zur Trennung der Salicylsäure von den beiden mit ihr isomeren Oxybenzoesäuren.

Baryumsalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Ba + H^2O$, kristallisiert in strahlig vereinigten, in Wasser leicht löslichen Nadeln. Das basische Salz: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}O\\CO.O\end{matrix}\right.>Ba + H^2O$, bildet schwer lösliche Blättchen. Die Darstellung beider Salze entspricht der der Calciumverbindungen.

Bleisalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Pb + H^2O$, wird erhalten durch Kochen von Salicylsäurelösung mit Bleiweiß und Filtrieren der kochend heißen Lösung, oder durch Fällung von konzentrierter Bleiacetatlösung mittels Natriumsalicylat. Es kristallisiert aus heißem Wasser in Nadeln, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Magnesiumsalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Mg + 4H^2O$, bildet leicht lösliche, nadelförmige Kristalle. Die Darstellung desselben entspricht der des Calciumsalzes. Gegen Abdominaltyphus empfohlen.

Zinksalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Zn + 2H^2O$, wird dargestellt durch Sättigung einer erwärmten Lösung von Salicylsäure in Alkohol mit fein verteiltem Zinkcarbonat. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich aus der so erzielten Lösung in glänzenden farblosen Kristallen aus. Auch durch Eindampfen der konzentrierten wässerigen Lösung äquivalenter Mengen von Natriumsalicylat und Zinksulfat zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit erwärmtem Alkohol läßt sich das Zinksalicylat darstellen. In kaltem Wasser ist es nur schwer löslich (1 : 26), leichter löst es sich in heißem Wasser und in Alkohol (1 : 4). Auch von Äther wird es aufgenommen.

Cadmiumsalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Cd + H^2O$, wird entsprechend dem Zinksalicylat dargestellt. Weiße, in Wasser und in Alkohol lösliche Nadeln.

Eisenoxydsalicylat: $\left[C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CO.O\end{matrix}\right.\right]^2Fe.OH + H^2O$, entsteht als ein schmutzig violetter Niederschlag beim Vermischen der konzentrierten Lösungen äquivalenter Mengen von Eisenchlorid und Natriumsalicylat. Bei 24 stündigem Stehen geht die anfänglich amorphe Fällung in schwarzviolette Nädelchen über, die unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther sind, sich dagegen in Wasser mit tief violetter Farbe lösen. Beim Mischen von heißen konzen-

trierten Lösungen von Eisenchlorid und Natriumsalicylat entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der sich durch Umkristallisieren aus Äther-Alkohol in ziegelrote Nädelchen verwandeln läßt (Hopfgartner).

Aluminiumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^6 Al^2 + 3\,H^2O$, **Salumin,** scheidet sich als ein weißer, nicht immer konstant zusammengesetzter Niederschlag aus beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Aluminiumsulfat- oder Alaunlösung in äquivalenten Mengen. Als *Saluminium insolubile* arzneilich empfohlen. Aluminium-Ammoniumsalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}O.NH^4\\CO.O\end{cases}\right]^6 Al^2$, *Saluminium solubile*, wird durch Behandeln von Aluminiumsalicylat mit Ammoniakflüssigkeit in berechneter Menge erhalten; nur in wässeriger Lösung beständig.

Kupfersalicylat: $\left[C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.O\end{cases}\right]^2 Cu + 4\,H^2O$, wird bereitet durch Zersetzung der auf 50 bis 60° erwärmten Lösung von Baryumsalicylat mit einer äquivalenten Menge Kupfersulfatlösung. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich das Kupfersalicylat in blaugrünen Nadeln aus. Dieselben sind in kaltem Wasser schwer löslich. Beim Kochen mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers zerfällt es in freie Salicylsäure und unlösliches basisches Kupfersalicylat.



Quecksilberoxydsalicylat: $C^6H^3\begin{cases}CO.O & (1)\\OH & (2)\\Hg— & (3)\end{cases}$.

Molekulargewicht: 336.

(In 100 Tln., $C^7H^4O^3$: 40,48; Hg: 59,52.)

Syn.: *Hydrargyrum subsalicylicum, Hydrargyrum salicylicum,* Mercurisalicylsäure.

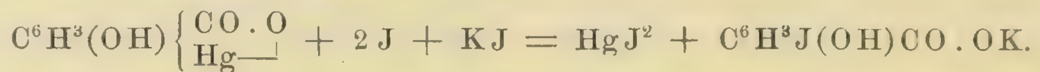
Darstellung. Zur Darstellung des Quecksilberoxydsalicylats bringt man äquivalente Mengen von Mercurinitrat- und Natriumsalicylatlösung zusammen, sammelt den Niederschlag, wäscht ihn zunächst mit Wasser und dann mit verdünntem Alkohol und trocknet ihn schließlich bei mäßiger Wärme. Auch durch mehrstündiges Erwärmen von frisch bereitetem, sorgfältig ausgewaschenem Quecksilberoxyd (aus 27,1 Tln. $HgCl^2$) mit Wasser und 13,8 Tln. Salicylsäure im Wasserbade, bis die Masse weiß geworden ist, läßt sich das Quecksilberoxydsalicylat bereiten. Sollte sich die weiß gewordene Masse noch nicht vollständig in Natronlauge lösen, so ist der Mischung noch etwas Salicylsäure zuzufügen (Lajoux, Grandval).

Eigenschaften. Das Quecksilberoxydsalicylat bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses, neutral reagierendes Pulver, welches in Wasser und in Alkohol kaum löslich ist. Leichter löst es sich in überschüssiger, heißer Kochsalzlösung und namentlich in Natronlauge.

Das gesamte Verhalten des Quecksilberoxydsalicylats weist darauf hin, daß das Quecksilber direkt am Benzolkern gebunden ist, ähnlich wie es in dem Phenolquecksilber (s. S. 1077) der Fall ist. Durch Schwefelwasserstoffwasser wird das Präparat in der Kälte zunächst nicht geschwärzt, erst nach längerer Berührung tritt eine Veränderung ein. Auch Schwefelammonium verändert das Quecksilbersalicylat zunächst nicht, jedoch tritt hier schon nach kurzer Zeit, unter Wärmeentwickelung, Rot- und schließlich Schwarzfärbung ein.

Prüfung. Die normale Beschaffenheit des Quecksilberoxydsalicylats ergibt sich zunächst durch obige Eigenschaften. Werden 0,5 g davon bei

Luftzutritt geglüht, so verbleibe kein wägbarer Rückstand. Beim Digerieren mit Wasser resultiere eine Flüssigkeit, welche nach dem Filtrieren und daraufolgendem Ansäuern mit Salpetersäure durch Silbernitratlösung kaum getrübt wird. Über den Nachweis der Salpetersäure siehe *Bismuthum subsalicylicum* (S. 1176). 0,1 g Quecksilberoxydsalicylat löse sich in 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung klar oder doch nahezu klar auf:



$$C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix} CO.O \\ Hg\text{—}\rfloor \end{matrix}\right. + 2J + KJ = HgJ^2 + C^6H^3J(OH)CO.OK.$$

Zur Bestimmung des Quecksilbergehaltes löse man etwa 0,3 g des Präparates (genau gewogen) in wenig verdünnter Natronlauge, säure die klare Lösung mit Essigsäure an, füge alsdann 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung hinzu und lasse alsdann das Gemisch, gut verschlossen, unter zeitweiligem Umschwenken 3 bis 4 Stunden lang stehen. Hierauf ermittele man das nicht gebundene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung als Indikator). 1 ccm der zur Bindung des Quecksilbers verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht nach obiger Gleichung 0,01 g Hg (Dimroth).

Die Handelspräparate des *Hydrargyrum salicylicum* enthalten gewöhnlich nur 54,7 Proz. Hg.

Asurol soll eine Doppelverbindung von Natriumquecksilbersalicylat: $C^6H^3(O.Na)\left\{\begin{matrix} CO.O \\ Hg\text{—}\rfloor \end{matrix}\right.$, mit dem Natriumsalz der Amido-Isobuttersäure (s. S. 460) sein. Als leicht lösliches, Eiweiß nicht fällendes Quecksilberpräparat (41,4 Proz. Hg) zu subcutanen Injektionen empfohlen (Schoeller, Schrauth).

Quecksilberoxydsalicylat-Chlornatrium wird erhalten durch Verreiben von 10 g Quecksilberoxydsalicylat mit 20 g Chlornatrium, Lösen der Mischung in 150 Tln. heißen Wassers und Verdünnen der Lösung zu 250 g.

Silbersalicylat: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO.OAg \end{matrix}\right.$, entsteht als ein weißer Niederschlag beim Vermischen von Natriumsalicylat- und Silbernitratlösung. In siedendem Wasser löst es sich etwas auf und scheidet sich beim Erkalten in kleinen Nadeln wieder aus.

Salicylsaures Hexamethylentetramin: $(CH^2)^6N^4$, $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}\right.$, **Saliformin,** *Urotropinum salicylicum*, wird durch Verdunsten einer Lösung äquivalenter Mengen Salicylsäure und Hexamethylentetramin (s. S. 345) als ein weißes, kristallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver erhalten.

Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\left\{\begin{matrix} OH \\ CO.OCH^3 \end{matrix}\right.$. Wie bereits S. 205 und 1168 erwähnt, bildet der Salicylsäure-Methyläther den Hauptbestandteil (90 Proz. und mehr) des ätherischen Öls von *Gaultheria procumbens* und anderen Gaultheria- und Ericaarten. Das ätherische Öl von *Andromeda Leschenaultii*, einer indischen Ericacee (Bourquelot), sowie das von *Betula lenta* besteht aus fast reinem Salicylsäure-Methyläther, während das ätherische Öl der Zweige von *Benzoïn odoriferum* (Spicewoodoil) nur etwa 10 Proz. davon enthält. Geringe Mengen von Salicylsäure-Methyläther sind auch in der Senegawurzel, in dem Kraute und der Wurzel von *Polygala vulgaris* und *P. Baldwinii*, sowie von *Viola tricolor*, in dem chinesischen Tee, in den Stengeln von *Monotropa hypopitys* und noch in manchen anderen Pflanzen enthalten. Durch wiederholte Rektifikation läßt sich der Salicylsäure-Methyläther aus jenen Ölen in reinem Zustande erhalten. Künstlich wird er dargestellt durch Destillation eines Gemenges aus 2 Tln. Salicylsäure, 2 Tln. Methylalkohol und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure.

Der Salicylsäure-Methyläther ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 220° siedet. Sein spez. Gew. beträgt 1,1819 bei 16°. In Wasser löst er sich nur wenig. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Starke Basen führen ihn in wenig beständige Metallderivate über. Werden letztere mit Jodmethyl erhitzt, so entsteht Methylsalicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, als ein bei 228° siedendes Öl; aus letzterem läßt sich durch Kochen mit Natronlauge und Zerlegen des hierdurch entstehenden Natriumsalzes durch Salzsäure die in farblosen, bei 98° schmelzenden Tafeln kristallisierende Methylsalicylsäure: $C^6H^4\begin{cases}OCH^3\\CO.OH\end{cases}$, darstellen.

Bleibt der Salicylsäure-Methyläther mit starkem, wässerigem Ammoniak in Berührung, so geht er in das arzneilich empfohlene Salicylamid: $C^6H^4(OH)CO.NH^2$, über. Letzteres kristallisiert aus heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol in farblosen, sublimierbaren, sauer reagierenden, bei 139° schmelzenden Blättchen, welche schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Die wässerige Lösung desselben wird durch Eisenchlorid violett gefärbt.

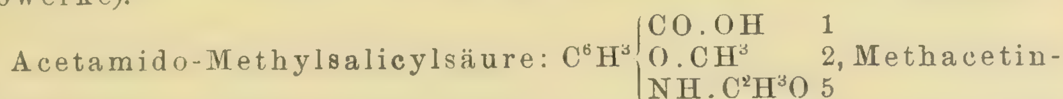
Der Salicylsäure-Methyläther findet wegen seines angenehmen Geruchs Anwendung zu Parfümeriezwecken. Er büßt an Wohlgeruch ein, wenn er direkt und nicht mit Wasserdämpfen destilliert wird.

Nirvanin wird ein lokales Anästhetikum genannt, welches aus dem Hydrochlorid eines Kondensationsproduktes von Diäthylglycocoll und Para-Amido-Salicylsäuremethyläther bestehen soll:

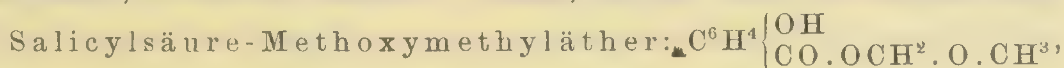


$$C^6H^3(OH)(CO.OCH^3)NH.CO-CH^2.N(C^2H^5)^2, HCl.$$

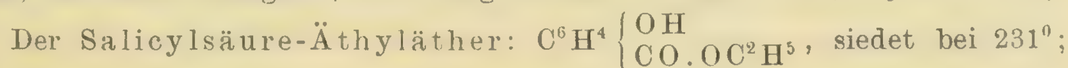
Weiße, in Wasser leicht lösliche, bei 185° schmelzende Prismen (Höchster Farbwerke).



Acetamido-Methylsalicylsäure: $C^6H^3\begin{cases}CO.OH & 1\\O.CH^3 & 2\\NH.C^2H^3O & 5\end{cases}$, Methacetincarbonsäure, wird als **„Benzacetin"** von Reiss und Frank arzneilich empfohlen. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Methylsalicylsäure zunächst in das Nitro- bzw. Amidoderivat verwandelt und letzteres alsdann durch Einwirkung von Acetylchlorid acetyliert. Farblose, bei 205° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol sind.



Salicylsäure-Methoxymethyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^2.O.CH^3\end{cases}$, **Mesotan,** entsteht bei der Einwirkung von Chlormethyläther (s. S. 340) auf Natriumsalicylat. Gelbliche, schwach aromatisch riechende, bei 162° (40 mm Druck) siedende Flüssigkeit, die wenig löslich in Wasser ist (Bayer u. Co.).



Der Salicylsäure-Äthyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^2H^5\end{cases}$, siedet bei 231°;



der Salicylsäure-Amyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^5H^{11}\end{cases}$, bei 290 bis 295°.

Salicylacetol: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^2-CO-CH^3\end{cases}$, **Salacetol,** entsteht durch Einwirkung von Monochloraceton: $CH^3-CO-CH^2Cl$, auf Natriumsalicylat. Lange, feine, in Wasser unlösliche Nadeln, die bei 71° schmelzen.

Salicylsäure-Glycoläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OCH^2-CH^2.OH\end{cases}$, **Spirosal,** durch Einwirkung von Äthylenchlorhydrin (s. S. 145) auf Natriumsalicylat darstellbar, ist eine nahezu farb- und geruchlose Flüssigkeit, die bei 169 bis 170° (12 mm Druck) siedet. Löslich in etwa 110 Tln. Wasser und 8 Tln. Olivenöl (Bayer u. Co.).

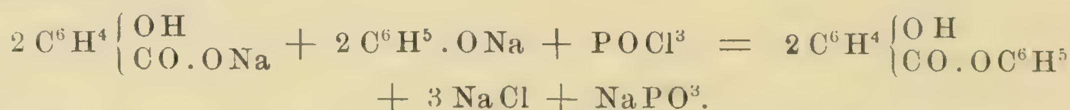
Salicylsäure-Glycerinäther sollen beim längeren Erwärmen von Glycerin, Salicylsäure und wenig Schwefelsäure von 60 Proz. als sirupartige oder kristallinische Masse gebildet werden (E. Tauber).



Salicylsäure-Phenyläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases}$.

Salol.

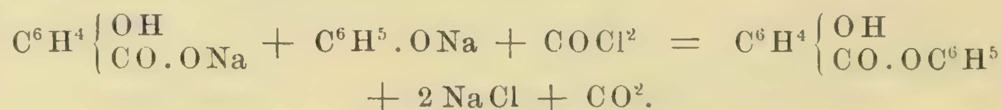
Zur Darstellung des unter dem Namen „Salol" arzneilich angewendeten Salicylsäure-Phenyläthers werden äquivalente Mengen von Natriumsalicylat und Natriumphenylat mit PCl^3 oder $POCl^3$ längere Zeit auf 125° erhitzt (Nencki):



$$2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + 2\,C^6H^5.ONa + POCl^3 = 2\,C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases} + 3\,NaCl + NaPO^3.$$

Das Reaktionsprodukt wird in Wasser eingetragen, die ausgeschiedene Masse mit Wasser gewaschen und schließlich aus Alkohol oder aus Methylalkohol umkristallisiert.

Auch durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf ein inniges Gemisch von Natriumsalicylat und Natriumphenylat, zunächst in der Kälte, dann im Wasserbade, wird Salol gebildet (Eckenroth):



$$C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.ONa\end{cases} + C^6H^5.ONa + COCl^2 = C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^5\end{cases} + 2\,NaCl + CO^2.$$

Das Reaktionsprodukt wird, wie oben erörtert, gereinigt. Über die direkte Bildung des Salols aus Salicylsäure s. S. 1170.

Eigenschaften. Das Salol bildet rhombische, bei 42,5° schmelzende, farblose, schwach aromatisch riechende Tafeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. In Alkohol (1 : 10) und in Äther (3 : 1) ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Bromwasser scheidet aus alkoholischer Salollösung ein weißes Pulver von Monobromsalol ab. Durch überschüssiges Brom wird das arzneilich empfohlene Tribromsalol: $C^6H^2Br^2\begin{cases}OH\\CO.OC^6H^4Br\end{cases}$ (s. unten), gebildet; letzteres bildet farblose, bei 195° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sind.

Durch kalte konzentrierte Natronlauge, sowie durch direkte Einwirkung von Natrium wird das Salol in das Natriumsalz $C^6H^4(ONa)CO.OC^6H^5$ verwandelt. Wird letzteres auf 280 bis 300° erhitzt, so geht es in das damit isomere Natriumsalz der Phenyl-Salicylsäure: $C^6H^4(O.C^6H^5)CO.ONa$, über. Die Phenyl-Salicylsäure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, sie schmilzt bei 113°; Eisenchlorid färbt dieselbe nicht. Wird das Salol längere Zeit am Rückflußkühler erhitzt, oder wird Phenyl-Salicylsäure 24 Stunden lang mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure in Berührung gelassen, so entsteht Diphenylenketonoxyd, Xanthon: $C^6H^4<^{O}_{CO}>C^6H^4$, welches lange, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 170 bis 171° schmelzende Nadeln bildet.

Prüfung. Das Salol sei farblos, von neutraler Reaktion und vollständig flüchtig. Es schmelze bei 42 bis 43°. Mit der 50 fachen Menge Wasser geschüttelt, liefere es ein Filtrat, welches durch Eisenchlorid nicht violett gefärbt, durch Silbernitrat- und Baryumnitratlösung gar nicht oder

doch wenigstens nicht sofort getrübt und durch Schwefelwasserstoff nicht verändert wird.

Solvosal-Kalium und Solvosal-Lithium sollen die sauren Salze einer Salolphosphorsäure: $C^6H^4\begin{cases}O.PO(OH)^2\\CO.OC^6H^5\end{cases}$, sein. Weiße, kristallinische Pulver (E. Dieterich).

Chlorsalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4Cl$, aus Ortho-Chlorphenol oder Para-Chlorphenol und Salicylsäure, entsprechend dem Salol, darstellbar. Die Orthoverbindung schmilzt bei 55°, die Paraverbindung bei 72°. Beide sind in Wasser unlöslich.

Dijodsalol: $C^6H^2J^2(OH)CO.OC^6H^5$, entsprechend dem Salol, aus Dijodsalicylsäure (s. S. 1184) und Phenol darstellbar, bildet ein kristallinisches, geruch- und geschmackloses, bei 133° schmelzendes Pulver.

Tribromsalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^2Br^3$, **Cordol,** aus Salicylsäure und Tribromphenol, entsprechend dem Salol dargestellt, bildet ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist (E. Merck).

Nitrosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4.NO^2$, entsprechend dem Salol durch Kondensation von Salicylsäure und Para-Nitrophenol entstehend, ist ein gelblichweißes, bei 148° schmelzendes Kristallpulver. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht es in Amidosalol: $C^6H^4(OH)CO{-}O.C^6H^4.NH^2$, über.

Das aus dem Amidosalol durch Einwirkung von Acetylchlorid darstellbare Acetyl-Amidosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4.NH(C^2H^3O)$, ist als **Salophen** arzneilich empfohlen. Farblose, in Wasser unlösliche, bei 187 bis 188° schmelzende Kristalle (Bayer u. Co.).

Salicyl-Phenetidin: $C^6H^4(OH)CO{-}NH.C^6H^4.OC^2H^5$, **Saliphen, Saliphenin,** wird durch Erhitzen von Para-Phenetidin (s. S. 1083) und Salicylsäure mit $POCl^3$ erhalten. Fast farblose, bei 139,5° schmelzende Kristalle, die in Wasser nahezu unlöslich sind.

Kresalole: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4.CH^3$, werden die aus Meta- und Para-Kresol, entsprechend dem Salol, darstellbaren, dem Salol sehr ähnlichen Salicylsäurekresyläther benannt. Die Metaverbindung schmilzt bei 74°, die Paraverbindung bei 40°.

Salicylsäure-Thymoläther: $C^6H^4(OH)CO.OC^{10}H^{13}$, **Thymosalol,** aus Thymolnatrium, salicylsaurem Natrium und $POCl^3$ bereitet, ist ein weißes, kristallinisches, schwach süß schmeckendes Pulver, welches in Wasser wenig löslich ist.

Auch aus den Xylenolen: Xylenolsalole: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^3(CH^3)^2$, dem Guajacol: Guajacolsalol (Schmelzp. 65°), dem Resorcin: Resorcinosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^4.OH$, und dem Pyrogallol: Pyrogallosalol: $C^6H^4(OH)CO.OC^6H^3(OH)^2$, lassen sich, entsprechend dem Salol, Salicylsäureäther darstellen, die in ihren Eigenschaften dem Salol selbst ähneln.

Salicylsäure-β-Naphtoläther: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CO.OC^{10}H^7\end{cases}$, **Betol,** wird entsprechend dem Salol aus Natriumsalicylat und β-Naphtolnatrium dargestellt. Weißes, kristallinisches, geruchloses, bei 95° schmelzendes Pulver, welches in Wasser nahezu unlöslich, in kaltem Alkohol schwer löslich ist. Von siedendem Alkohol und von Äther wird es leicht gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Betol mit gelber Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in Braungrün übergeht.

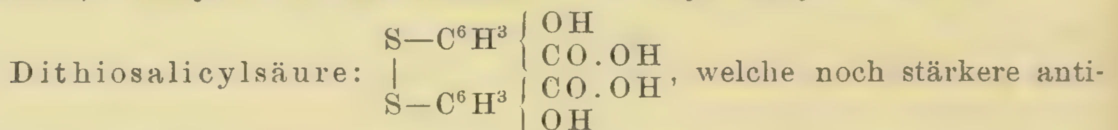
Der Salicylsäure-α-Naphtoläther: $C^6H^4(OH)CO.OC^{10}H^7$, **Alphol,** schmilzt bei 83°.

Die Prüfung der vorstehenden Salicylsäure-Phenoläther ist in einer ähnlichen Weise auszuführen, wie die des Salols.

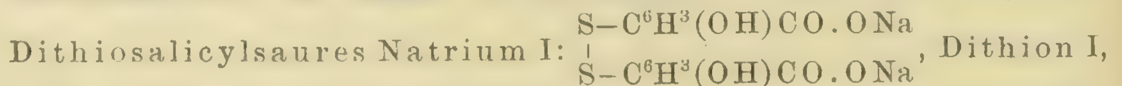
Resaldol: $C^{20}H^{14}O^{5}(C^{2}H^{3}O)^{2}$, soll ein Diacetylderivat eines aus Chlormethylsalicylaldehyd und Resorcin dargestellten Kondensationsproduktes sein. Gelbes, amorphes, in Wasser unlösliches, in Atzalkalien lösliches Pulver. Darmantiseptikum (Bayer u. Co.).

Dibromsalicylsäure: $C^{6}H^{2}Br^{2}(OH)CO.OH$ [CO.OH : OH : Br : Br = 1, 2, 3, 5], entsteht beim Versetzen einer kalten Lösung von Salicylsäure (1 Mol.) in Eisessig mit der Lösung von Brom (5 Atome) in Eisessig. Lange, in heißem Wasser schwer lösliche, bei 223° schmelzende Nadeln. Dibromsalicylsäure-Methyläther: $C^{6}H^{2}Br^{2}(OH)CO.OCH^{3}$, **Salibromin**, bildet lange, glänzende, bei 148 bis 149° schmelzende Nadeln.

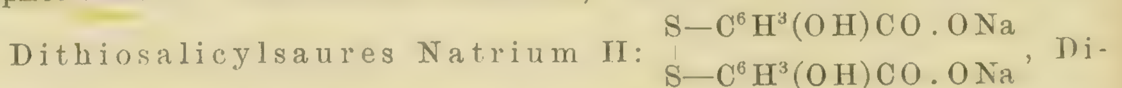
Dijodsalicylsäure: $C^{6}H^{2}J^{2}(OH)CO.OH$ [CO.OH : OH : J : J = 1 : 2 : 3 : 5], entsteht neben etwas Monojodsalicylsäure, wenn alkoholische Salicylsäurelösung (1 Mol.) abwechselnd mit Jod (4 Atome) und gelbem Quecksilberoxyd versetzt wird. Die Trennung der Mono- und Dijodsalicylsäure geschieht mit Hilfe der Natriumsalze, von denen das der Dijodsalicylsäure zuerst auskristallisiert. Die Dijodsalicylsäure bildet farblose, bei 215° sich zersetzende Nadeln, die leicht in Alkohol, schwer in Wasser (1 : 1428) löslich sind. Das arzneilich empfohlene Dijodsalicylsaure Natrium: $C^{6}H^{2}J^{2}(OH)CO.ONa + 2\frac{1}{2}H^{2}O$, kristallisiert in glänzenden Nadeln, welche sich in 50 Tln. Wasser von 17,5°, leicht in Alkohol lösen. Dijodsalicylsäure-Methyläther: $C^{6}H^{2}J^{2}(OH)CO.OCH^{3}$, **Sanoform**, durch Einwirkung von Jod und Quecksilberoxyd (s. oben) auf Salicylsäure-Methyläther darstellbar, bildet weiße, geruchlose, bei 110° schmelzende Nadeln, die sich in etwa 10 Tln. siedenden Alkohols, leicht in Äther und in Vaseline lösen (Courant, Gallinek). **Jodylin** soll das Wismutsalz der Dijodsalicylsäure sein.



Dithiosalicylsäure: $\begin{matrix} S-C^{6}H^{3}\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases} \\ | \\ S-C^{6}H^{3}\begin{cases}CO.OH\\OH\end{cases}\end{matrix}$, welche noch stärkere antiseptische Eigenschaften besitzen soll als die Salicylsäure, wird durch Erhitzen von Salicylsäure (2 Mol.) und $S^{2}Cl^{2}$ (1 Mol.) auf 120 bis 150° erhalten. Nach beendeter Chlorwasserstoffentwickelung wird das Reaktionsprodukt in Sodalösung gelöst und aus der geklärten Flüssigkeit die Dithiosalicylsäure mit Salzsäure abgeschieden. Die hierdurch resultierende strohgelbe, harzige Masse ist ein Gemenge zweier isomerer Säuren, die sich mit Hilfe ihrer Natriumsalze trennen lassen. Zu diesem Zweck wird die wässerige Lösung dieser Natriumsalze mit Kochsalz ausgesalzen, wodurch nur das Salz I (CO.ONa : OH : CS = 1 : 2 : 3) abgeschieden wird, während das Salz II (CO.ONa : OH : CS = 1 : 2 : 5) in Lösung bleibt. Auch durch siedenden Alkohol, wovon nur das Salz II gelöst wird, lassen sich beide Salze trennen. Aus den auf die eine oder die andere Weise getrennten Salzen werden dann die freien Säuren durch Salzsäure wieder abgeschieden und durch Sättigung mit Natriumcarbonat von neuem in Natriumsalze verwandelt (v. Heyden).



Dithiosalicylsaures Natrium I: $\begin{matrix} S-C^{6}H^{3}(OH)CO.ONa \\ | \\ S-C^{6}H^{3}(OH)CO.ONa \end{matrix}$, Dithion I, bildet ein gelbweißes, etwas hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches, amorphes Pulver von alkalischer Reaktion, welches in Alkohol unlöslich ist.



Dithiosalicylsaures Natrium II: $\begin{matrix} S-C^{6}H^{3}(OH)CO.ONa \\ | \\ S-C^{6}H^{3}(OH)CO.ONa \end{matrix}$, Dithion II, ist ein grauweißes, hygroskopisches, in Wasser leicht lösliches, amorphes Pulver, welches in heißem Wasser löslich ist.

Dithiosalicylsaures Lithium I und II entsprechen in der Darstellungsweise, der Zusammensetzung und den Eigenschaften den Natriumsalzen.

Dithiosalicylsaures Wismut: $\begin{matrix} S-C^6H^3(OH)CO\,.\,OBiO \\ S-C^6H^3(OH)CO\,.\,OBiO \end{matrix} + Bi^2O^3$ $+ 2H^2O$ (?), **Thioform,** wird als ein gelbbraunes, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver erhalten, wenn die Lösung von dithiosalicylsaurem Natrium I oder II (1 Mol.) mit neutralem Wismutnitrat (4 Mol.) bei Gegenwart von Natronlauge digeriert wird.

Tetrathiochlorsalicylsäure: $\begin{matrix} S^2{=}C^6HCl(OH)CO.OH \\ | \\ S^2{=}C^6HCl(OH)CO.OH \end{matrix}$, entsprechend der Dithiosalicylsäure, jedoch unter Anwendung der zweifachen Menge S^2Cl^2 dargestellt, bildet ein rotgelbes, in Wasser unlösliches, antiseptisch wirkendes Pulver.

Salicylessigsäure: $C^6H^4\begin{cases} O.CH^2{-}CO.OH \\ CO.OH \end{cases}$, resultiert als Natriumsalz beim Erwärmen konzentrierter Lösungen äquivalenter Mengen von Basisch-Natriumsalicylat und Natriummonochloracetat bis auf etwa 120^0. Die durch Salzsäure abgeschiedene freie Salicylessigsäure kann durch Ausziehen mit Äther von Salicylsäure befreit und durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser gereinigt werden. Glänzende, bei 188^0 schmelzende, antiseptisch wirkende Blättchen. Salicylessigsaures Phenetidin, **Phenosol,** bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle.

Acetylsalicylsäure: $C^6H^4\begin{cases} O.C^2H^3O \\ CO.OH \end{cases}$, **Aspirin,** durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid auf Salicylsäure entstehend, bildet weiße, bei 135^0 schmelzende Nadeln, die wenig löslich in Wasser (1 : 300) sind. Die Lösung der Acetylsalicylsäure in verdünntem Alkohol wird durch verdünnte Eisenchloridlösung nicht violett gefärbt (Nachweis von Salicylsäure). Indoform ist im wesentlichen ein Gemisch aus Salicylsäure und Aspirin.

Acetylsalicylsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases} O.C^2H^3O \\ CO.OCH^3 \end{cases}$, **Methylaspirin, Methylrhodin,** bildet farblose, in Wasser unlösliche, bei 48^0 schmelzende Kristalle.

Propionylsalicylsäure: $C^6H^4\begin{cases} O.C^3H^5O \\ CO.OH \end{cases}$, bildet weiße, glänzende, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Schmelzp. 95^0.

2. **Meta-Oxybenzoesäure:** $C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (1, 3), entsteht beim Schmelzen von Meta-Brom-, Chlor-, Jod- und Sulfobenzoesäure mit Kalihydrat. Sie kristallisiert in Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen bestehen. Sie schmilzt bei 200^0 (nach Kellas bei 188^0) und sublimiert unzersetzt. Sie löst sich bei 18^0 in 109 Tln. Wasser. Durch Eisenchlorid wird letztere Lösung nicht gefärbt. Sie wirkt nicht antiseptisch.

Paraamido-meta-Oxybenzoesäuremethyläther: $C^6H^3(NH^2)\begin{cases} OH \\ CO.OCH^3 \end{cases}$, **Orthoform,** wird als lokales Anästhetikum empfohlen. Voluminöses, weißes, geruch- und geschmackloses, bei 121^0 schmelzendes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist (Einhorn, Heinz).

3. **Para-Oxybenzoesäure:** $C^6H^4\begin{cases} OH \\ CO.OH \end{cases}$ (1, 4), findet sich in den Fäulnisprodukten der Eiweißstoffe. Sie wird gebildet beim Schmelzen von

Para-Chlor-, Brom-, Jod- und Sulfobenzoesäure, von Anissäure, sowie von vielen Harzen (z. B. Benzoe, Aloe, Drachenblut, Acaroidharz) mit Kalihydrat. Sie entsteht ferner (neben Salicylsäure) beim Kochen von Phenol mit CCl^4 und Natronlauge (s. S. 1167), sowie beim Erhitzen von salicylsaurem Kalium oder von Phenolkalium im Kohlensäurestrom auf 220° (s. S. 1169).

Die Para-Oxybenzoesäure kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Prismen, welche bei 213° unter teilweiser Zersetzung in Phenol und Kohlensäureanhydrid schmelzen. Sie löst sich bei 15° in 126 Tln. Wasser. In Chloroform ist sie nur sehr wenig löslich — Unterschied von der Salicylsäure —. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht, sondern erzeugt nur einen gelben, amorphen Niederschlag. Sie wirkt nicht antiseptisch.

Metaamido-para-Oxybenzoesäuremethyläther: $C^6H^3(NH^2)\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OCH^3\end{matrix}\right.$, wird als **Orthoform-Neu** als Wundanästhetikum empfohlen. Weiße, bei 142° schmelzende dünne Nadeln (Einhorn).

Orthin soll das Hydrochlorid der Hydrazin-para-Oxybenzoesäure: $C^6H^3(N^2H^3)(OH)CO.OH$, sein. Farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle.

Anissäure: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OCH^3\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (Methyl-para-Oxybenzoesäure), von Cahours 1839 entdeckt, kommt in geringer Menge im Sternanisöl vor (Oswald). Sie wird gebildet bei der Oxydation von Anisaldehyd (s. S. 1136), von Anethol: $C^{10}H^{12}O$, und von Anisöl mittels Salpetersäure oder Chromsäure, sowie bei der hydrolytischen Spaltung des Jesaconitins. Zur Darstellung erwärmt man gelinde ein Gemisch aus 6 Tln. $K^2Cr^2O^7$, 9 Tln. Wasser, 7 Tln. H^2SO^4 und 1 Tl. Anisöl. Nach Beendigung der Einwirkung verdünnt man mit Wasser, filtriert die ausgeschiedene Anissäure ab und reinigt sie durch Umkristallisation aus heißem Wasser.

Die Anissäure kristallisiert in farblosen, unzersetzt sublimierbaren, bei 184,2° schmelzenden Nadeln, die kaum in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht sie in Para-Oxybenzoesäure über. Mit Barythydrat erhitzt, zerfällt sie in Kohlensäureanhydrid und Anisol: $C^6H^5.O.CH^3$ (s. S. 1077). Durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure entsteht Nitro- und Dinitroanissäure. Letztere wird durch Erhitzen mit wässerigem Ammoniak in die in goldgelben Blättchen sublimierende Chrysanissäure: $C^6H^2(NO^2)^2\left\{\begin{matrix}NH^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$ (Dinitro-para-Amidobenzoesäure), übergeführt.

Anissaures Natrium: $C^6H^4(O.CH^3)CO.ONa$, durch Neutralisieren von Anissäure mit Natriumcarbonat darstellbar, kristallisiert aus Wasser mit 5 Mol. H^2O, aus Alkohol mit $\frac{1}{2}$ Mol. H^2O. Das Handelspräparat ist ein kristallinisches, meist wasserfreies, in Wasser leicht lösliches Pulver. Anissäure-Phenyläther: $C^6H^4(O.CH^3)CO.OC^6H^5$, die dem Salol entsprechende Verbindung der Anissäure, schmilzt bei 75 bis 76°.

Zu den zehn isomeren Säuren der Formel: $C^7H^6\left\{\begin{matrix}OH\\CO.OH\end{matrix}\right.$ oder $C^8H^8O^3$ zählen die Oxytoluylsäuren und die Mandelsäure.

Drei der isomeren Oxytoluylsäuren, die sogenannten Kresotinsäuren oder Homosalicylsäuren: $C^6H^3(CH^3)(OH)CO.OH$, entstehen, entsprechend der Salicylsäure (s. S. 1170), beim Erhitzen der Natriumverbindungen der drei isomeren Kresole: $C^6H^4(CH^3).OH$, im Kohlensäurestrom auf 180°. Die Kresotinsäure aus Ortho-Kresol schmilzt bei 163 bis 164°, die aus Meta-Kresol bei 177° und die aus Para-Kresol bei 151°. Alle drei kristallisieren

in Nadeln und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihre wässerigen Lösungen werden durch Eisenchlorid violett gefärbt.

Para-kresotinsaures Natrium: $C^6H^3(CH^3)(OH)CO.ONa$, welches an Stelle von Natriumsalicylat angewendet wird, bildet ein weißes, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches sich in etwa 24 Tln. Wasser löst.

Oxyphenylessigsäure: $HO.C^6H^4.CH^2—CO.OH$ (1, 4), Para-Oxyphenylessigsäure, findet sich in kleiner Menge im menschlichen Harn (Baumann) und in den Fäulnisprodukten der Eiweißstoffe (Brieger, Salkowski). Para-Oxyphenylessigsäure entsteht beim Kochen von Genisteïn mit Kalilauge (Perkin, Newbury). Zur Darstellung derselben führt man Phenylessigsäure (s. S. 1161) durch Lösen in rauchender Salpetersäure und Eingießen dieser Lösung in Wasser in Para-Nitrophenylessigsäure über, reduziert diese mit Zinn und Salzsäure zu Para-Amidophenylessigsäure: $NH^2.C^6H^4.CH^2—CO.OH$, und behandelt letztere mit salpetriger Säure. Farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche, bei 148° schmelzende Nadeln. Gibt mit Eisenchlorid eine schwache Violettfärbung, die sofort in ein schmutziges Graugrün übergeht.

Aus dem zum Sirup eingedampften, mit Salzsäure angesäuerten Harn läßt sich die Oxyphenylessigsäure durch Äther extrahieren.

Mandelsäure: $C^6H^5.CH<^{OH}_{CO.OH}$ (Phenylglycolsäure), entsteht beim Kochen von Amygdalin mit konzentrierter Salzsäure oder bei längerem Erhitzen von blausäurehaltigem Bittermandelöl mit verdünnter Salzsäure auf etwa 90°, sowie beim Erwärmen von Acetophenondibromid: $C^6H^5—CO—CHBr^2$, mit Alkalien. Zu ihrer Darstellung kocht man am geeignetsten die Verbindung des Benzaldehyds mit saurem Natriumsulfit (50 Tln.) am Rückflußkühler neun Stunden lang mit alkoholischer Cyankaliumlösung (25 Tln. KCN, 250 Tln. Alkohol von 90 Proz.), befreit die braune, das Nitril der Mandelsäure: $C^6H^5.CH(OH).CN$, enthaltende Lösung durch Destillation vom Alkohol und kocht alsdann den sirupartigen Rückstand mit Salzsäure (O. Müller). Aus der auf diese Weise erzielten Lösung wird die gebildete Mandelsäure durch Eindampfen zur Trockne und Ausziehen des Rückstandes mit Äther oder durch Überführen derselben durch Sättigen mit Baryumcarbonat in das Baryumsalz, Zerlegen des letzteren, nach dem Auswaschen mit Äther-Alkohol, mit Schwefelsäure und schließliches Ausschütteln mit Äther gewonnen.

Die aus Amygdalin dargestellte Mandelsäure (Wöhler) ist optisch aktiv, und zwar linksdrehend. Sie bildet glänzende, bei 132,8° schmelzende Kristalle. Die aus Benzaldehyd und aus Acetophenondibromid dargestellte Mandelsäure ist optisch inaktiv (Para-Mandelsäure). Sie kristallisiert in farblosen, bei 118° schmelzenden Tafeln, welche in Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Durch Oxydation geht sie in Benzoesäure, durch Reduktion mittels Jodwasserstoffsäure in Phenylessigsäure (s. S. 1161) über. Durch Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure bzw. mit Bromwasserstoffsäure oder mit PCl^5 bzw. mit PBr^5 auf 130 bis 140° wird die Para-Mandelsäure in inaktive Phenylchloressigsäure: $C^6H^5—CHCl—CO.OH$ bzw. Phenylbromessigsäure: $C^6H^5—CHBr—CO.OH$, vom Schmelzp. 78° und 84° gebildet. Linksmandelsäure liefert unter diesen Bedingungen Rechts-Phenylchloressigsäure bzw. Rechts-Phenylbromessigsäure vom Schmelzpunkt 57° und 77°.

Die optisch inaktive Mandelsäure (Para-Mandelsäure) ist als eine racemische Form der Mandelsäure (+, —) anzusehen; sie läßt sich durch Pilze in Rechts- und Links-Mandelsäure je vom Schmelzp. 132,8° zerlegen.

Penicillium glaucum erzeugt aus der Lösung des Ammoniumsalzes Rechts-Mandelsäure, Schizomyceten dagegen erzeugen Links-Mandelsäure. Durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Mandelsäure, sowie durch Erhitzen derselben auf 160° im geschlossenen Rohr resultiert wieder inaktive Mandelsäure (Lewkowitsch). Auch durch Überführung in das Cinchoninsalz läßt sich Para-Mandelsäure in +- und —-Mandelsäure spalten.

Zu den zahlreichen isomeren Säuren der Formel $C^8H^8\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$ oder $C^9H^{10}O^3$ gehören:

1. Oxymesitylensäure: $C^6H^2(CH^3)^2\begin{cases}OH\\CO.OH\end{cases}$, gebildet durch Schmelzen von Mesitylensulfosäure mit Kalihydrat bei 240 bis 250°, kristallisiert in glänzenden, bei 179° schmelzenden, in Wasser kaum löslichen Nadeln. Eisenchlorid färbt die Lösung der freien Säure und die ihrer Salze tief blau.

2. **Melilotsäure**: $C^6H^4<^{OH}_{CH^2.CH^2—CO.OH}$ (1, 2) (Ortho-Hydrocumarsäure), findet sich teils frei, teils in Verbindung mit Cumarin im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern (Zwenger). Sie entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässerige Lösung von Cumarin: $C^9H^6O^2$, und von Cumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie kristallisiert in farblosen, bei 82° schmelzenden Prismen, die sich in 20 Tln. Wasser lösen. Beim Destillieren geht die Melilotsäure in ihr lactidartiges Anhydrid, das bei 25° schmelzende Hydrocumarin: $C^9H^8O^2$, über. Eisenchlorid färbt die wässerige Melilotsäurelösung vorübergehend bläulich.

3. Meta-Hydrocumarsäure: $C^6H^4<^{OH}_{CH^2.CH^2—CO.OH}$ (1, 3), entsteht aus Metacumarsäure durch Behandlung mit Natriumamalgam. Prismen bei 111° schmelzend.

4. Para-Hydrocumarsäure: $C^6H^4<^{OH}_{CH^2.CH^2—CO.OH}$ (1, 4), Hydroparacumarsäure, findet sich in geringer Menge im menschlichen Kot und Harn (Baumann). Durch Eindampfen des Harns zum Sirup, Ansäuern mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther extrahierbar. Sie entsteht bei der Fäulnis von Fleisch und von Tyrosin (Baumann, Salkowski), sowie durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Para-Cumarsäure: $C^9H^8O^3$. Sie bildet kleine, monokline, bei 128° schmelzende, in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Kristalle. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blaugrau. Identisch mit der Para-Hydrocumarsäure ist die Phloretinsäure, welche neben Phloroglucin beim Erhitzen von Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$, mit Kalilauge gebildet wird.

5. Isophloretinsäure: $C^6H^4<^{OH}_{CH(CH^3)—CO.OH}$ (1, 4), bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Para-Amidohydratropasäure. Sie kristallisiert in kleinen, bei 129° schmelzenden Nadeln. Wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

6. **Tropasäure**: $C^6H^5.CH<^{CH^2.OH}_{CO.OH}$ (α-Phenylhydracrylsäure), entsteht bei mehrstündigem Erhitzen von Atropin, Hyoscyamin oder Scopolamin mit rauchender Salzsäure auf 120 bis 130°, sowie bei längerem Erwärmen dieser Alkaloide mit gesättigtem Barytwasser auf 60° (Lossen, Kraut, Ladenburg, E. Schmidt). Sie bildet feine, farblose, bei 117 bis 118° schmelzende Kristalle, die sich in 50 Tln. kalten Wassers lösen. Durch längeres Erhitzen mit Salzsäure oder mit Barythydrat geht sie unter Wasserabspaltung in Atropa- und in Isoatropasäure: $C^9H^8O^2$, über. Aus

Atropasäure (s. dort) läßt sich Tropasäure zurückbilden, indem man zunächst HCl addiert und die hierdurch gebildete β-Chlorhydroatropasäure: $C^6H^5.CH<{CH^2Cl \atop CO.OH}$, dann mit Kaliumcarbonatlösung kocht. Die Tropasäure ist optisch inaktiv, kann jedoch durch Überführung in das Chininsalz in Rechts- und Links-Tropasäure gespalten werden. Rechts-Tropasäure bildet glashelle, bei 126 bis 127° schmelzende Prismen; Links-Tropasäure schmilzt bei 126° (Ladenburg).

7. Atrolactinsäure: $C^6H^5—C(OH)<{CH^3 \atop CO.OH}$, entsteht durch Oxydation von Hydratropasäure mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung, sowie durch Einwirkung von Cyankalium und Salzsäure auf Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, und Kochen des hierbei gebildeten Cyanids mit verdünnter Salzsäure. Rhombische, $1/_2$ Mol. Kristallwasser enthaltende, wasserfrei bei 94° schmelzende Tafeln. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure geht Atrolactinsäure unter Abspaltung von Wasser, in Atropasäure über.

8. β-Phenylmilchsäure: $C^6H^5.CH^2.CH<{OH \atop CO.OH}$, wird gebildet durch successive Einwirkung von Blausäure und Salzsäure auf Phenylacetaldehyd: $C^6H^5.CH^2—CH:O$ (s. S. 1133). Große, bei 97° schmelzende Prismen.

9. β-Phenylhydracrylsäure: $C^6H^5.CH(OH)—CH^2—CO.OH$, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Phenylchlormilchsäure, das Additionsprodukt der Zimtsäure und der unterchlorigen Säure. Sie kristallisiert in farblosen, bei 94° schmelzenden Nadeln.

Tyrosin: $C^6H^4<{OH \atop CH^2—CH(NH^2)—CO.OH}$ (1, 4). Das Tyrosin (Oxyphenylalanin) ist 1846 von Liebig entdeckt. Dasselbe findet sich bisweilen im pathologischen Harn, z. B. bei Cystinurie — Pouchet — (siehe S. 895), in der Cochenille (De la Rue), in den Kartoffeln, in etiolierten Ricinus-, Lupinen- und Kürbiskeimlingen (E. Schulze, Barbieri), in dem Sellerie (Bamberger, Landsiedl), in den Fliederbeeren, in verschiedenen Pilzen (Bourquelot, Harley), in der Melasse (v. Lippmann), in der Leber (Frerichs, Städeler, nach Wyss besonders bei Phosphorvergiftung), der Milz und der Pankreasdrüse des Rindes (Gorup-Besanez), sowie im alten Käse (E. Schulze, Böse). Neben Leucin, Asparaginsäure und Glutaminsäure wird es gebildet bei der Fäulnis, sowie beim anhaltenden Kochen von Eiweißstoffen oder Horn (nicht von Leim) mit verdünnten Mineralsäuren. Um es darzustellen, kocht man 1 Tl. Hornspäne mit 4 Tln. Wasser und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure unter Ersatz des verdampfenden Wassers etwa 20 bis 24 Stunden lang, sättigt hierauf die Flüssigkeit mit Kalkmilch, filtriert, dampft das Filtrat auf ein kleines Volum ein und übersättigt es alsdann mit Essigsäure. Das Tyrosin scheidet sich hierdurch allmählich aus, während das Leucin usw. in Lösung bleibt; durch Umkristallisation aus heißem Wasser oder aus ammoniakhaltigem Alkohol ist es schließlich zu reinigen.

Das naturelle Tyrosin bildet seidenglänzende, büschelförmig gruppierte, feine Nadeln, welche sich in etwa 2500 Tln. kalten, 150 Tln. kochenden Wassers, noch weniger in Alkohol und kaum in Äther lösen. In Ammoniak und in Ätzalkalien ist es ziemlich leicht löslich. Nach seinem Verhalten gegen Agenzien, sowie nach der Synthese ist das Tyrosin als die Amidoverbindung der Para-Hydrocumarsäure aufzufassen. In salzsaurer Lösung dreht das naturelle Tyrosin den polarisierten Lichtstrahl nach links, bei 4 proz. Lösung in Salzsäure von 21 Proz. $[\alpha]_D = -8{,}64^0$ (E. Fischer).

Synthetisch wird das Tyrosin in optisch inaktiver Form erhalten durch Nitrierung von Phenylamidopropionsäure (s. S. 1162), darauf folgende Reduktion

der hierdurch gebildeten 1,4-Nitrophenylamidopropionsäure zu 1,4-Amidophenylamidopropionsäure und schließliche Behandlung der letzteren mit einer berechneten Menge salpetriger Säure (Erlenmeyer, Lipp). Optisch inaktives Benzoyl-Tyrosin (Schmelzp. 192°) resultiert bei der Behandlung des Kondensationsproduktes von Para-Oxybenzaldehyd und Hippursäure mit Natriumamalgam (Erlenmeyer jun.).

Das synthetische Tyrosin ist als eine racemische Vereinigung von +- und —-Tyrosin zu betrachten. Durch Überführung desselben in Benzoyl-Tyrosin bzw. dessen Brucin- und Cinchoninsalz ist es gelungen, die beiden Komponenten: —-Tyrosin und +-Tyrosin, zu isolieren (E. Fischer). Links- und Rechts-Benzoyl-Tyrosin schmelzen bei 162°.

Das Tyrosin verbindet sich mit Basen und Säuren zu Salzen. Bei 270° zerfällt es in CO^2 und sublimierbares, stark alkalisch reagierendes Para-Oxyphenyläthylamin: $C^6H^4(OH)CH^2-CH^2.NH^2$, Tyrosamin. Letztere Verbindung findet sich im Emmenthaler Käse (Winterstein, Kunz), in den in Fäulnis übergegangenen Dorschlebern (A. Gautier), sowie in dem wässerigen Auszuge des Mutterkorns (Barger, Dale). Von Kalilauge und von Barytwasser wird das Tyrosin beim Kochen nicht angegriffen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Para-Oxybenzoesäure.

Wie bereits S. 895 erwähnt, erleidet die Lösung des Tyrosins beim Kochen mit Quecksilberoxydnitratlösung eine Rotfärbung. Diese Reaktion wird wesentlich verschärft durch Zusatz von wenig salpetriger Säure (mit Wasser verdünnter, rauchender Salpetersäure) zu der kochenden, mit Quecksilberoxydnitratlösung versetzten Flüssigkeit. Die kirschrot gefärbte Mischung scheidet beim Stehen dunkelrote Flocken ab (Hoffmann).

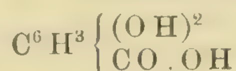
Übergießt man Tyrosin in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so löst es sich beim gelinden Erwärmen mit vorübergehend roter Farbe auf. Sättigt man alsdann nach dem Verdünnen mit Wasser die Flüssigkeit mit fein verteiltem Baryumcarbonat, so erleidet das Filtrat auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung eine schön violette Färbung. Durch letztere Reaktion läßt sich Tyrosin noch in einer Verdünnung von 1 : 6000 erkennen (Piria). Froehdesches Reagens (s. Alkaloide) löst Tyrosin mit blauer, alsbald in Violett übergehender Farbe (Dragendorff).

Fügt man wenige Tropfen Tyrosinlösung zu 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure, welche zuvor mit 3 bis 5 Tropfen einer Lösung von 5 ccm Acetaldehyd in 10 ccm Alkohol versetzt ist, so tritt eine johannisbeerrote Färbung ein. Nach Denigès noch bei $^1/_{100}$ mg Tyrosin.

Methyltyrosin s. Geoffroyin.

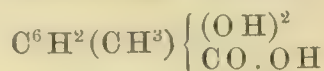
Dijodtyrosin: $C^6H^2J^2<^{OH}_{CH^2-CH(NH^2)-CO.OH}$, Jodgorgosäure (s. S. 459), entsteht bei der Spaltung des Gorgonins, des Albuminoids aus dem Achsenskelett der Weichkoralle (*Gorgonia Cavolinii*). Synthetisch wird es erhalten bei der Einwirkung von Jod auf alkalische Tyrosinlösung (Wheeler, Jamieson). Farblose, zugespitzte Kriställchen bei 196 bis 205° schmelzend. Geht beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Tyrosin über.

II. Einbasische und dreiatomige Säuren.



$C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$

Dioxybenzoesäuren usw.



$C^6H^2(CH^3)\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$

Orsellinsäure usw.

Die sechs theoretisch möglichen Dioxybenzoesäuren: $C^7H^6O^4$ oder $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$, sind sämtlich bekannt; dieselben werden als α-, β-, γ-Resor-

cylsäure oder α-, β-, γ-Resorcincarbonsäure; Hydrochinoncarbonsäure, Gentisinsäure oder Oxysalicylsäure; Brenzcatechincarbonsäure und Protocatechusäure bezeichnet. Diese Säuren entstehen aus den drei isomeren Dioxybenzolen durch Erhitzen mit Ammonium- oder Kaliumcarbonat und Wasser auf 130°. Werden die Dioxybenzoesäuren übe ihren Schmelzpunkt erhitzt, so zerfallen sie in CO^2 und die entsprechenden zweiatomigen Phenole.

α-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH + 1\frac{1}{2}H^2O$ (1, 3, 5), schmilzt bei 233°; sie wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. β-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH + 3H^2O$ (1, 2, 4; CO.OH in 1), schmilzt wasserfrei bei 213°; wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. γ-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH + H^2O$ (1, 2, 6; CO.OH in 1), zersetzt sich bei 150°; wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt.

Gentisinsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH$ (1, 2, 5; CO.OH in 1), Hydrochinoncarbonsäure, bei der Oxydation von Gentisinaldehyd (s. S. 1136), bei der Einwirkung von Kaliumpersulfat auf Salicylsäure in alkalischer Lösung, sowie beim Schmelzen von Gentisin mit Kalihydrat gebildet, schmilzt bei 199°. Eisenchlorid färbt dieselbe tief blau.

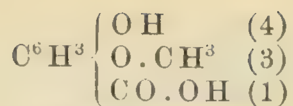
Methylgentisinsäure-Methyläther: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)-CO.OCH^3$, Primula-Campher, findet sich in der Wurzel von *Primula veris*. Farblose, fenchelartig riechende, bei 255° siedende Flüssigkeit. Eisenchlorid färbt dieselbe blau (H. Brunner).

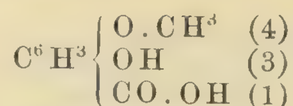
Brenzcatechincarbonsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH + 2H^2O$ (1, 2, 3; CO.OH in 1), schmilzt bei 204°. Eisenchlorid färbt dieselbe intensiv blau.

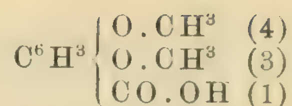
Guajacolcarbonsäure: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)-CO.OH + 2H^2O$ (CO.OH : OH : O.CH³ = 1, 2, 3), entsteht, entsprechend der Salicylsäure, durch Einwirkung von CO^2 auf Guajacolnatrium. Sie schmilzt wasserfrei bei 152°. Eisenchlorid färbt dieselbe blau. Antisepticum.

Protocatechusäure: $C^6H^3\begin{cases}(OH)^2\\CO.OH\end{cases}$ (1, 3, 4; CO.OH in 1), findet sich in den Früchten von *Illicium religiosum* und *I. anisatum* (Eykman, Oswald). Sie entsteht (meist neben Para-Oxybenzoesäure s. S. 1186) beim Schmelzen von Kino, Guajacharz, Benzoe, Drachenblut, Myrrhe, *Asa foetida*, Acaroidharz und anderen Harzen mit Kalihydrat. Sie wird ferner gebildet beim Erhitzen von Brenzcatechin mit Ammoniumcarbonat und Wasser auf 130°, bei der Einwirkung von Brom auf wässerige Chinasäurelösung, bei der Oxydation von Para-Oxybenzoesäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung, sowie bei der Einwirkung schmelzenden Kalihydrats auf Narceïn, Narcotin, Berberin, Hydrastin, Catechin, Quercetin und Quercetin liefernde Glycoside, Vanillin, Apiin, Eugenol, Chinasäure, Bromanissäure, Brom-para-Oxybenzoesäure, Para- und Meta-Kresolsulfosäure usw. Sie kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in Nadeln oder Blättern, welche sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther lösen. Sie schmilzt bei 199°. Bei noch höherer Temperatur zerfällt die Protocatechusäure in CO^2 und Brenzcatechin. Eisenchlorid färbt ihre Lösung blaugrün; auf Zusatz von wenig Sodalösung geht die Färbung in Blau, auf weiteren Zusatz in Rot über. Eisenoxydulsalze rufen eine violette Färbung hervor. Die Protocatechusäure reduziert ammoniakalische Silberlösung, nicht aber alkalische Kupferlösung.

Von der Protocatechusäure leiten sich ab: die Methylprotocatechusäure oder Vanillinsäure (s. S. 1138), die Isovanillinsäure (aus Protocatechusäure, KOH und CH^3J darstellbar, Schmelzp. 250°) und die Dimethylprotocatechusäure oder Veratrumsäure:


Vanillinsäure


Isovanillinsäure


Veratrumsäure.

Die **Veratrumsäure** findet sich gebunden an Veratrin im Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*), aus dem sie sich mit schwefelsäurehaltigem Alkohol ausziehen läßt (E. Merck). Zur weiteren Gewinnung versetzt man den alkoholischen Auszug mit Kalkmilch, filtriert, und destilliert den Alkohol ab. Hierbei scheidet sich das Veratrin aus, wogegen das veratrumsaure Calcium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Salzsäure kann alsdann die freie Säure abgeschieden und schließlich durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden.

Veratrumsäure wird ferner gebildet bei der Spaltung des Pseudaconitins und des sogenannten in Wasser löslichen Veratrins, sowie bei der Oxydation von Papaverin (s. dort), von Methylkreosol (s. S. 1116) und von Methyleugenol: $C^6H^3\left\{\begin{matrix} C^3H^5 \\ (OCH^3)^2 \end{matrix}\right.$, mittels Kaliumpermanganat. Sie bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 2100), bei 179,5° schmelzende Nadeln. Mit überschüssigem Baryumhydrat erhitzt, zerfällt sie in Veratrol (s. S. 1104) und CO^2. Mit Eisenchlorid gibt die Veratrumsäure keine Färbung.

Methylenprotocatechusäure: $C^6H^3\left\{\begin{matrix} O\!\!>\!CH^2 \\ O \\ CO.OH \end{matrix}\right.$, Piperonylsäure, findet sich in geringer Menge in der Cotorinde (Jobst, Hesse). Siehe Piperin.

Para-Oxymandelsäure: $HO.C^6H^4-CH\!<\!\begin{matrix} OH \\ CO.OH \end{matrix}$, findet sich im Harn bei akuter Leberatrophie und bei Phosphorvergiftung (Schultzen, Ries, Baumann). Dieselbe kann dem zum Sirup eingedampften und dann mit Salzsäure angesäuerten Harn durch Äther entzogen werden. Lange, glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwerer löslich sind als die Para-Oxyphenylessigsäure (s. S. 1187) und die Para-Hydrocumarsäure (s. S. 1188).

Dioxyphenylessigsäure: $C^6H^3(OH)^2-CH^2.CO.OH$, Homogentisinsäure, findet sich im Rübensaft (Gonnermann). Sie kommt ferner als Umwandlungsprodukt des Tyrosins und Phenylalanins vor im Alkaptonharn, welchem sie, ebenso wie die gleichfalls daraus isolierte Trioxyphenylessigsäure: $C^6H^2(OH)^3-CH^2.CO.OH$, Uroleucinsäure, die Fähigkeit erteilt, stark reduzierend zu wirken und sich auf Alkalizusatz unter Sauerstoffaufnahme rasch braun zu färben. Beide Säuren können dem stark angesäuerten Harn durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden.

Die Dioxyphenylessigsäure kristallisiert mit 1 Mol. H^2O in farblosen, leicht verwitternden Prismen, die wasserfrei bei 146 bis 147° schmelzen. Bei 100° geht sie in ihr sublimierbares Anhydrid über. Eisenchlorid färbt sie vorübergehend blau. Wirkt auf Fehlingsche Kupferlösung und auf ammoniakalische Silberlösung stark reduzierend (Baumann, Fränkel).

Die Trioxyphenylessigsäure kristallisiert in milchweißen, bei 130,3° schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche ebenfalls stark reduzierend wirken; nach Huppert aus Dioxyphenylmilchsäure bestehend. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft rasch braun (Kirk).

Orsellinsäure: $C^6H^2(CH^3)\left\{\begin{matrix} (OH)^2 \\ CO.OH \end{matrix}\right.$ ($CH^3:OH:CO.OH:OH = 1, 3, 4, 5$), entsteht aus dem in verschiedenen Flechten der Gattung *Lecanora* und *Roccella* enthaltenen Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + 1\frac{1}{2}H^2O$, einer ätherartigen Verbindung

der Orsellinsäure mit Erythrit (s. S. 306), sowie aus der in den gleichen Flechten vorkommenden Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^7 + H^2O$ (Orsellsäure oder Diorsellinsäure), durch Kochen mit Kalk- oder Barytwasser. Die Orsellinsäure bildet bitter schmeckende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche Prismen, die wasserfrei bei 176° schmelzen und dabei in CO^2 und Orcin: $C^6H^3(CH^3)(OH)^2$, zerfallen. Dieselbe kristallisiert mit 1 und 2 Mol. Wasser. Gibt mit Eisenchlorid eine purpurviolette Färbung (Stenhouse, Schunck, Hesse).

Proteasäure: $C^6H^2(C^2H^5)\begin{cases}(OH)^2\\ CO.OH\end{cases}$, findet sich in *Protea mellifera.* Weiße, bei 187° schmelzende Kristalle, die wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Äther sind (O. Hesse).

Zu den einbasischen und dreiatomigen Säuren zählen ferner die Verbindungen der Formel $C^9H^{10}O^4$ oder $C^8H^7\begin{cases}(OH)^2\\ CO.OH\end{cases}$, die Everninsäure, die Hydrokaffeesäure und die Hydroumbellsäure (s. dort).

III. Einbasische und vieratomige Säuren.

Von einbasischen und vieratomigen Säuren sind bis jetzt vier näher bekannt, die Pyrogallolcarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$, die Phloroglucincarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$ (durch Erwärmen von Pyrogallol bzw. Phloroglucin mit Kaliumcarbonatlösung darstellbar), beide in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln kristallisierend; die Oxyhydrochinoncarbonsäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH$, als Triäthylverbindung aus dem Äsculetin (s. dort) darstellbar, und die Gallussäure: $C^6H^2(OH)^3CO.OH + H^2O$. Über Asaronsäure, Iridinsäure und Mekoninsäure s. dort.

Gallussäure: $C^7H^6O^5 + H^2O$ oder $C^6H^2\begin{cases}(OH)^3\\ CO.OH\end{cases} + H^2O$.

(1, 3, 4, 5; CO.OH in 1.)

Molekulargewicht: 188 (*188,06 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 44,67; H: 3,21; O: 42,54; H^2O: 9,58.)

Syn.: *Acidum gallicum,* Trioxybenzoesäure.

Geschichtliches. Die Gallussäure ist zuerst von Scheele (1785) im reinen Zustande dargestellt und später von Pelouze (1834) und von Liebig (1834) analysiert und näher untersucht worden.

Die Gallussäure findet sich fertig gebildet im chinesischen Tee (Hlasiwetz, Malin), in den Bärentraubenblättern (Kawalier), im Sumach (den jüngeren Zweigen von *Rhus coriaria*, Stenhouse), in den Arnicablüten, in der Granatwurzelrinde, in den Wurzeln von *Veratrum album, Helleborus niger, Colchicum autumnale* (Higgins), *Cephaëlis ipecacuanha*, in den Divi-Divi-Schoten (Frucht von *Caesalpinia coriaria*, Stenhouse), in den Galläpfeln (Scheele), in den Algarobillafrüchten (Zölffel), in den Mangokörnern (*Mangifera indica*, Avequin), in dem Holze von *Quebracho colorado* (Perkin), in der Rinde von *Hamamelis virginica* (Grüttner), in *Coriaria thymifolia* und *C. ruscifolia* (Easterfield) usw.

Sie entsteht aus der Gallusgerbsäure beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie beim Schimmeln oder Gären ihrer wässerigen Lösung. Künstlich wird sie gebildet beim Kochen von Dijodsalicylsäure:

$C^6H^2J^2(OH)—CO.OH$, mit Kalilauge oder beim Schmelzen von Bromprotocatechusäure: $C^6H^2Br(OH)^2—CO.OH$, mit Kalihydrat.

Darstellung. Zur Darstellung der Gallussäure koche man 1 Tl. rohe Gallusgerbsäure oder 2 Tle. grob gepulverter chinesischer Galläpfel mit 6 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) 15 Minuten lang, koliere die heiße Flüssigkeit und stelle sie ein bis zwei Tage beiseite. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann zu sammeln, abzupressen und aus kochendem Wasser, unter Zufügen von etwas Tierkohle, umzukristallisieren.

Die Darstellung der Gallussäure kann auch derartig ausgeführt werden, daß man grob gepulverte Galläpfel mit Wasser zu einem Brei anrührt und letzteren unter Ergänzung des verdunstenden Wassers bei 20 bis 30° so lange stehen läßt, bis nach einigen Wochen eine Probe der abfiltrierten Flüssigkeit in verdünnter Leimlösung nur noch einen geringen Niederschlag erzeugt. Hierauf koche man die Masse mit der 6- bis 8fachen Menge Wasser aus und reinige die aus dem kolierten Auszug sich allmählich ausscheidende Gallussäure, wie oben erörtert.

Eigenschaften. Die Gallussäure bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende Nadeln von herbem, säuerlichem Geschmack. Sie löst sich in 130 Tln. kalten und in 3 Tln. kochenden Wassers zu einer schwach sauer reagierenden Flüssigkeit. In Alkohol (1 : 5), Aceton (1 : 3,3), Essigäther (1 : 12,5) und in Äther (1 : 40) ist sie leichter löslich. Bei 100° verliert sie ihr Kristallwasser; bei 200° schmilzt sie und zerfällt bei etwas höherer Temperatur in CO^2 und Pyrogallol (s. S. 1118).

Durch Erwärmen mit 4 Tln. konzentrierter Schwefelsäure auf 140° geht die Gallussäure in Rufigallussäure: $C^{14}H^8O^8 + 2H^2O$, ein Derivat des Anthracens: $C^{14}H^{10}$, über. Salpetersäure verwandelt in der Wärme die Gallussäure in Oxalsäure. Chlor, sowie Salzsäure und Kaliumchlorat zersetzen sie in tief greifender Weise (s. S. 562). Brom führt sie in Monobrom- und in Dibromgallussäure über. Die durch Zusammenreiben von Gallussäure mit überschüssigem Brom gebildete Dibromgallussäure: $C^6Br^2(OH)^3—CO.OH + H^2O$, kristallisiert aus siedendem Wasser in weißen, bei 140° schmelzenden Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser sind. Gibt mit Eisenchlorid eine schwarzblaue Färbung. Als **Gallobromol** arzneilich empfohlen.

Naszierender Wasserstoff (Zinkpulver in ammoniakalischer Lösung) führt die Gallussäure in Salicylsäure und schließlich in Benzoesäure über. Acetylchlorid erzeugt beim Kochen Triacetylgallussäure: $C^6H^2(O.C^2H^3O)^3—CO.OH$, die in kleinen, glänzenden, bei 151° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Benzoylchlorid führt bei gewöhnlicher Temperatur die in Pyridin gelöste Gallussäure in Tribenzoylgallussäure: $C^6H^2(O.C^7H^5O)^3—CO.OH$, über. Farblose, bei 191 bis 192° schmelzende Nadeln.

In wässeriger Lösung scheidet die Gallussäure aus Gold- und Silbersalzlösungen die Metalle ab. In Eisenoxydsalzlösungen bewirkt sie einen blauschwarzen Niederschlag; oxydfreie Eisenoxydulsalzlösungen rufen keine Färbung hervor. In ammoniakalischer Pikrinsäurelösung ruft sie zunächst eine Rotfärbung hervor, die jedoch bald in Grün übergeht. Leim-, Eiweiß- und Alkaloidlösungen werden durch Gallussäure nicht gefällt, ebensowenig Fehlingsche Kupferlösung reduziert. Beim Schütteln mit Cyankaliumlösung tritt eine Rotfärbung auf. — Unterschiede von der Gallusgerbsäure. Bleibt die wässerige Lösung der Gallussäure längere Zeit mit der Luft in Berührung, so findet unter Braunfärbung allmählich Zersetzung statt.

Wird die Lösung der Gallussäure in verdünnter Kalilauge mit Bleiessig versetzt und alsdann mit Luft geschüttelt, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv karminrote Farbe an. Gallusgerbsäure verhält sich ähnlich.

Bei der Sättigung mit Carbonaten wird in der Gallussäure nur das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe ersetzt — Gallate —; Ätzalkalien vermögen jedoch in der Gallussäure infolge ihres Charakters als dreiatomiges Phenol 1, 2, 3 und 4 Atome Wasserstoff durch einwertiges Metall zu ersetzen; letztere Verbindungen sind jedoch nur wenig beständig. Bei Gegenwart von überschüssiger alkalischer Basis färben sich dieselben infolge einer Aufnahme von Sauerstoff rasch braun.

Wird eine Lösung von 50 g Gallussäure in 1 Liter Wasser und 875 ccm Alkohol von 95 Proz. bei 0° mit 135 ccm Kalilauge von 28 Proz. versetzt und durch diese Flüssigkeit dann fünf Stunden lang Luft geleitet, so scheidet sich das Kaliumsalz des Galloflavins ab. Durch Zerlegen desselben mit Salzsäure bei Luftabschluß resultiert das Galloflavin: $C^{13}H^{6}O^{9}$, in grünlichgelben Blättchen, die wenig in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Färbt mit Tonerde gebeizte Zeuge gelb (Graebe, Bohn).

Die Gallussäure dient zur Darstellung der Pyrogallussäure (s. S. 1118), sowie in der Photographie zum Entwickeln der Bilder.

Basisch-Aluminiumgallat, Gallal, entsteht als ein amorpher, voluminöser Niederschlag beim Fällen von Aluminiumsulfatlösung mit Gallussäure, deren Lösung annähernd mit Natronlauge neutralisiert ist. Durch Ammoniak läßt sich der an sich in Wasser unlösliche Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen wasserlöslich machen. Beim Verdunsten einer derartigen Lösung bei mäßiger Wärme, unter zeitweiligem Zusatz von etwas Ammoniak, resultiert eine bräunliche, amorphe Masse, die in Wasser löslich ist.

Basisch-Wismutgallat: $C^{6}H^{2}(OH)^{3}—CO.O(BiO) + H^{2}O$.

Molekulargewicht: 411,5 (*411,56 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{14}H^{10}O^{9}$: 39,13; $Bi^{2}O^{3}$: 56,49; $H^{2}O$: 4,38.)

Syn.: *Bismuthum subgallicum*, Dermatol.

Zur Darstellung dieses Antiseptikums löse man a) 48 Tle. neutralen Wismutnitrats: $Bi(NO^{3})^{3} + 5H^{2}O$, in 150 Tln. Essigsäure von 30 Proz., verdünne diese Lösung mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und füge ihr alsdann unter Umrühren die noch warme Lösung von 19 Tln. Gallussäure in 800 Tln. Wasser zu. Der entstandene Niederschlag werde alsdann zunächst durch Dekantieren und hierauf auf dem Filter mit lauwarmem Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert und mit Schwefelsäure und Eisenvitriol keine Salpetersäurereaktion mehr liefert. Der Niederschlag werde schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet.

b) Das aus 484,5 Tln. neutralen Wismutnitrats dargestellte Wismuthydroxyd (s. S. 1153) werde im feuchten Zustande mit 188 Tln. Gallussäure, die zuvor in erwärmtem Alkohol gelöst ist, zusammengebracht und die Mischung so lange erwärmt, bis die Masse gleichmäßig gelb geworden ist und die überstehende Flüssigkeit kaum noch sauer reagiert. Hierauf werde der Niederschlag gesammelt, mit wenig lauwarmem Wasser gewaschen und schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet (B. Fischer, B. Grützner).

Das Wismutgallat bildet ein schwefelgelbes, ziemlich schweres, geruchloses, in Wasser unlösliches Pulver. Natronlauge löst es leicht mit gelber Farbe auf; diese Lösung färbt sich durch Aufnahme von Sauerstoff alsbald rot.

Das Präparat enthalte möglichst annähernd 56,4 Proz. $Bi^{2}O^{3}$. Über die sonstige Prüfung siehe Wismutsalicylat. Die Prüfung auf Arsen ist jedoch zweckmäßiger mit etwa 0,2 g des aus $Bi^{2}O^{3}$ bestehenden Glührückstandes auszuführen. Derselbe werde zu diesem Zwecke zerrieben, in wenig Salz-

säure heiß gelöst und diese Lösung dann mit dem doppelten Volum Bettendorfschen Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 515) versetzt.

Jod-Wismutgallat: $C^6H^2(OH)^3CO.OBi<^{OH}_{J}$, **Airol**, ist ein graugrünes, antiseptisch wirkendes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich an feuchter Luft allmählich rot färbt. In Mineralsäuren und Ätzalkalien ist es leicht löslich. Zur Darstellung dieses Präparats erwärmt man Wismutgallat (Dermatol) mit Jodwasserstoffsäure, bis die gelbe Farbe vollständig in Graugrün übergegangen ist, oder man digeriert frisch gefälltes Wismutoxyjodid: BiOJ, mit Gallussäure (Lüdy).

Quecksilberoxydgallat: $[C^6H^2(OH)^3CO.O]^2Hg$, soll durch Zusammenreiben äquivalenter Mengen frisch gefällten Quecksilberoxyds und Gallussäure und darauffolgendes Austrocknen der Masse über Schwefelsäure erhalten werden. Amorphes, graugrünes, etwa 37 Proz. Hg enthaltendes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Gallussaures Hexamethylentetramin: $(CH^2)^6N^4$, $C^6H^2(OH)^3-CO.OH$, **Galloformin,** bildet harte, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Gallussäure-Methyläther: $C^6H^2(OH)^3-CO.OCH^3$, **Gallicin,** wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine erwärmte Mischung von Gallussäure in Methylalkohol bis zur Sättigung erhalten. Derselbe bildet, aus Methylalkohol umkristallisiert, wasserfreie, bei 202° schmelzende, rhombische Prismen, aus Wasser kristallisiert, weiße, fein verfilzte Nadeln. Als Augenstreupulver empfohlen. Beim Erhitzen mit Kalihydrat und Jodmethyl geht der Gallussäure-Methyläther in Trimethylgallussäure-Methyläther: $C^6H^2(O.CH^3)^3-CO.OCH^3$, über; Nadeln vom Schmelzp. 81°. Die hieraus durch Verseifung darstellbare Trimethylgallussäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3-CO.OH$, bildet feine, bei 167° schmelzende Nadeln.

Über Dimethylgallussäure siehe Syringasäure, über Methylen-Methylgallussäure siehe Myristicinsäure.

Jod-Wismut-Gallussäure-Methyläther: $C^6H^2(OH)^2\left(O.Bi<^{OH}_{J}\right)-CO.OCH^3$, **Jodogallicin,** soll durch Einwirkung von Wismutoxyjodid auf Gallussäuremethyläther erhalten werden. Amorphes, dunkelgraues Pulver (Sandoz).

Methylendigallussäure: $CH^2<^{C^6H(OH)^3CO.OH}_{C^6H(OH)^3CO.OH}$, wird durch Erwärmen von 2 Mol. Gallussäure und 1 Mol. Formaldehyd mit der 15fachen Menge Salzsäure (1:5) auf dem Wasserbade erhalten. Weißes, kristallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist (Caro). Diese Methylendigallussäure ist ein Gemisch von mehreren isomeren Verbindungen.

Methylendigallussaures Wismut: $4\,C^{15}H^{12}O^{10} + 3\,Bi(OH)^3$ (?), **Bismal,** durch Erwärmen von frisch gefälltem Wismuthydroxyd mit Methylendigallussäure darstellbar, bildet ein graublaues, voluminöses Pulver, welches in Wasser unlöslich, löslich, und zwar mit gelbroter Farbe, in Ätzalkalien ist (E. Merck).

Gallussäureamid: $C^6H^2(OH)^3-CO.NH^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, Gallamid, bildet große, blätterige, in kaltem Wasser schwer lösliche Kristalle, welche wasserfrei bei 243° schmelzen. Zur Darstellung desselben wird die wässerige Lösung von 2 Tln. Tannin mit 1 bis 2 Tln. konzentrierter Ammoniumbisulfitlösung und 4 bis 6 Tln. starkem Salmiakgeist rasch bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs eingedampft, und werden die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle aus heißem Wasser umkristallisiert (Knop).

Gallussäureanilid: $C^6H^2(OH)^3—CO.[HN.C^6H^5] + 2H^2O$, **Gallanol, Gallinol,** entsteht, entsprechend dem Acetanilid, beim Kochen von Gallussäure oder von Tannin mit Anilin. Das Reaktionsprodukt wird mit salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und alsdann aus siedendem Wasser umkristallisiert. Farblose, bei 205⁰ schmelzende Kristalle, welche schwer löslich in siedendem Wasser und in Alkohol sind. Arzneilich empfohlen (Cazeneuve). Gallussäuretoluidid: $C^6H^2(OH)^3—CO.[HN.C^6H^4.CH^3]$, durch Kochen von Para-Toluidin und Gallussäure dargestellt, bildet kristallinische, bei 211⁰ schmelzende Massen. Gallussäurephenetidid: $C^6H^2(OH)^3—CO.[NH.C^6H^4.OC^2H^5] + 1\frac{1}{2}H^2O$, bildet schwer lösliche Nadeln oder Blättchen, die bei 219⁰ schmelzen.

Salitannol: $C^{14}H^{10}O^7$, ist ein durch $POCl^3$ gebildetes Kondensationsprodukt gleicher Moleküle Gallussäure und Salicylsäure. Weißes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, welches bei 210⁰ schmilzt (Döbner).

Saligallol soll ein Disalicyl-Pyrogallol sein. Ein harzartiger, in Wasser unlöslicher Stoff (Knoll u. Co.).

Gallusgerbsäure.

Syn.: *Acidum tannicum*, Tannin, Gerbsäure.

Geschichtliches. Die Reaktion der Gallusgerbsäure bzw. des Galläpfelauszuges mit Eisensalzen war bereits im Altertum bekannt. Die Gallusgerbsäure selbst wurde gegen Ende des 18. Jahrh. von Devreux und von Seguin als ein eigentümlicher Bestandteil der Galläpfel unterschieden, jedoch erst von Berzelius im reinen oder nahezu reinen Zustande dargestellt. Ihre chemische Natur und ihre Beziehungen zur Gallussäure sind besonders durch Pelouze, Liebig, Strecker, Rochleder, Hlasiwetz und in neuerer Zeit besonders durch Schiff, Walden, Nierenstein, Herzig u. a. erforscht worden.

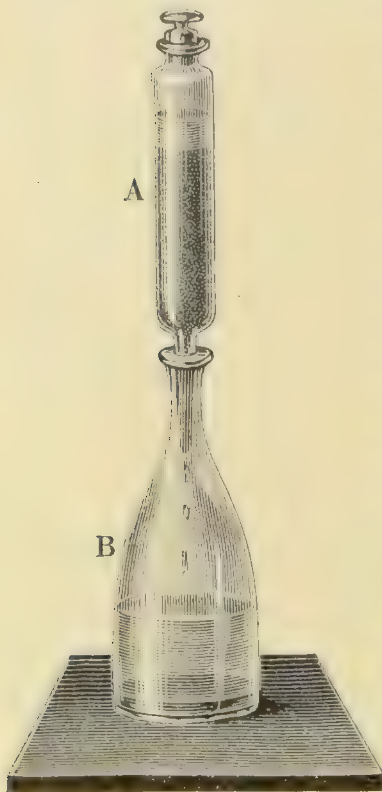
Vorkommen. Die Gallusgerbsäure findet sich besonders in den von *Cynips gallae tinctoriae* auf den Blattknospen und jüngsten Ästen von *Quercus lusitanica var. tinctoria* erzeugten kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*) (bis zu 60 und mehr Proz.), den durch den Stich von *Aphis chinensis* auf den Blattstielen und Zweigen von *Rhus semialata* erzeugten chinesischen oder japanischen Galläpfeln (etwa 70 Proz.), sowie in den durch *Cynips Quercus* an den Fruchtbechern und der Frucht von *Quercus pedunculata* und *Qu. sessiliflora* hervorgerufenen ungarischen Galläpfeln, den Knoppern (etwa 30 Proz.) — Fehling —. Auch in dem Sumach (s. S. 1193), in den Myrobalanen, in den Algarobillafrüchten usw. ist Gallusgerbsäure enthalten (Löwe, Zölffel).

Darstellung. a) Aus kleinasiatischen Galläpfeln (*Gallae turticae*). 10 Tle. grob gepulverter Galläpfel werden in einer Flasche oder geeigneter in einem Verdrängungsapparate[1]) (Fig. 99) mit einem Gemisch aus 12 Tln.

[1]) Der Verdrängungsapparat ist in der Weise zu beschicken, daß man, nach Verschluß der unteren Öffnung von *A* mit einem losen Baumwollenpfropfen, auf letzteren zunächst eine Schicht pulverfreier, grob zerstoßener Galläpfel bringt und auf diese dann die übrigen, etwas feiner zerstoßenen Galläpfel schüttet. Hierauf werde von dem Äther-Alkohol in (*A*) so viel eingegossen, daß die Galläpfel, nachdem sie sich vollständig damit durchzogen haben, noch von einer 1 cm hohen Flüssigkeitsschicht bedeckt sind. Sodann werde (*A*) mit einem Stopfen fest verschlossen und letzterer erst dann geöffnet, wenn die Flüssigkeit nach (*B*) abfließen soll.

Äther und 3 Tln. Alkohol übergossen, nach zweitägigem Stehen werde die gebildete Lösung von dem Rückstande getrennt und letzterer alsdann abermals mit etwa 10 Tln. obigen Äther-Alkohols extrahiert. Die auf diese Weise erzielten, miteinander gemischten und filtrierten Auszüge versetze man hierauf mit einem Drittel ihres Volums Wasser, schüttele das Gemisch in einem Scheidetrichter wiederholt tüchtig durch und überlasse es schließlich der Ruhe. Es pflegen sich hierbei gewöhnlich drei Schichten zu bilden, von denen die untere wässerige den größten Teil der Gallusgerbsäure enthält, während in den darauf schwimmenden ätherischen Schichten, neben kleinen Mengen von Gallusgerbsäure, besonders Farbstoffe, Harze, Fett, Gallussäure usw. in Lösung bleiben. Nach vollständiger Klärung trenne man die untere wässerige Schicht von den beiden oberen, lasse die Lösung unter Umrühren im Wasserbade bei mäßiger Wärme verdunsten und zerreibe schließlich den trockenen Rückstand zu einem sehr feinen Pulver.

Fig. 99.



Aus den ätherischen Schichten läßt sich durch abermaliges Ausschütteln mit Wasser oder durch Abdestillieren des Äther-Alkohols nach vorhergegangenem Zusatz von etwas Wasser eine weitere Menge Gerbsäure, jedoch von geringerer Reinheit als die zuerst erhaltene, gewinnen.

Die Gallusgerbsäure resultiert in noch etwas größerer Reinheit, wenn man die durch Ausschütteln erzielte wässerige Tanninlösung vor dem Eindampfen nochmals mit Äther durchschüttelt und erst dann, nach abermaliger vollständiger Klärung, die untere wässerige Schicht bei mäßiger Wärme eintrocknet.

b) Aus chinesischen Galläpfeln (*Gallae chinenses*). Der aus 10 Tln. grob gepulverter chinesischer Galläpfel durch zweimalige Extraktion mit Äther-Alkohol erhaltene Auszug (s. oben) werde mit 2 bis 3 Tln. Wasser versetzt und alsdann durch Destillation im Wasserbade von Alkohol und Äther möglichst befreit. Der Destillationsrückstand werde hierauf unter öfterem Umrühren bei mäßiger Temperatur zur Trockne gebracht, sodann in der $1^1/_2$- bis 2fachen Menge Wassers gelöst, die Lösung bei 50 bis 60^0 bis zur vollständigen Klärung erwärmt und endlich nach dem Erkalten filtriert. Die auf diese Weise erzielte klare Lösung ist zur Entfernung von etwas Gallussäure usw. mit $^1/_2$ Vol. Äther auszuschütteln, die wässerige Schicht alsdann abermals bei mäßiger Wärme zu verdunsten und der Rückstand nach dem vollständigen Austrocknen zu einem feinen Pulver zu zerreiben.

Um das Tannin locker und leicht zerreiblich zu machen, füge man der bis zum dicken Sirup eingedampften Lösung eine kleine Menge alkoholhaltigen Äthers zu, breite dann die Lösung in dünner Schicht auf flachen Gefäßen aus und trockne sie an einem 50 bis 60^0 warmen Orte.

Das sogenannte lockere Kristalltannin, *Acidum tannicum levissimum*, welches sich im Handel in lockeren, blätterigen, schneeballartigen Massen findet, verdankt seine scheinbar kristallinische Beschaffenheit nur der Art und Weise, in der es getrocknet wird. Zu seiner Bereitung versetzt man die sirupösen Tanninlösungen mit wenig alkoholhaltigem Äther, streicht sie alsdann in dünner Schicht auf Bleche und trocknet hierauf die Masse in einem

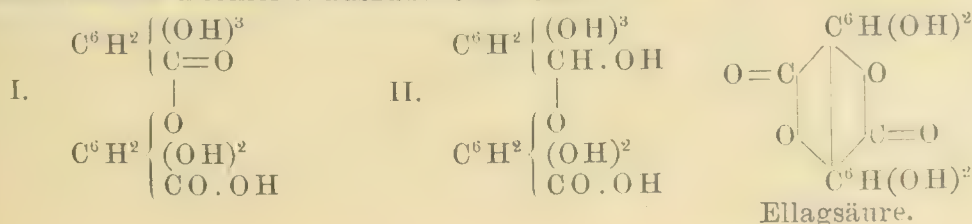
auf etwa 50° erwärmten Ofen, in welchem eine schwache Luftverdünnung hergestellt wird, vollständig aus.

Das sogenannte kompakte Kristalltannin, welches im Handel in feinen Fäden oder in gelben bis gelblichbraunen nadelförmigen Massen vorkommt, wird in der Weise bereitet, daß man die wässerige Tanninlösung so weit eindampft, daß der Verdampfungsrückstand sich nach dem Erkalten zerbrechen läßt. Diese Masse wird sodann in doppelwandige, mit Dampf zu heizende Kessel, deren Boden durchlöchert ist, gebracht. Durch jene am Boden des Kessels befindlichen feinen Öffnungen tritt dann das erwärmte und dadurch wieder erweichte Tannin aus und spinnt sich, da der Kessel etwa 5 m vom Boden entfernt aufgestellt ist, zu einem feinen Faden aus. Diese Tanninfäden werden während des Herabfallens durch Erwärmung des Fallraums getrocknet und hierauf auf einen rotierenden Zylinder aufgewickelt. Von letzterem wird dann das fertige Präparat in langen Fäden abgenommen und schließlich zerkleinert.

Die chemische Natur der Gallussäurederivate, welche in den Galläpfeln bzw. in der Gallusgerbsäure enthalten sind, ist zurzeit (1909) noch nicht aufgeklärt. Es gewinnt den Anschein, als ob in den Galläpfeln a priori glycosidartige Verbindungen der Gallussäure oder der Gallussäureanhydride enthalten sind, welche bei der Darstellung der Gallusgerbsäure, unter dem Einfluß von Wasser und von Enzymen: Tannasen, zum großen Teil eine Spaltung erleiden. Jedenfalls ist die nach obigen Bereitungsweisen resultierende Gallusgerbsäure kein einheitlicher Stoff. Dieselbe scheint anhydridartige Verbindungen der Gallussäure zu enthalten, denen wechselnde Mengen von deren Glucoseverbindungen bzw. von Glucogallussäure und vielleicht noch anderen Stoffen beigemengt sind.

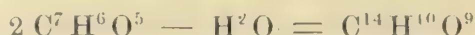
Die früher akzeptierte Ansicht von Schiff, daß die Gallusgerbsäure im wesentlichen aus Digallussäure: $C^{14}H^{10}O^{9}$ (s. unten), bestehe, hat sich bei den neueren Untersuchungen von Walden u. a. nicht bestätigt. Schon der Umstand, daß die Gallusgerbsäure, je nach der Bereitungsweise, in wässeriger Lösung den polarisierten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach rechts ablenkt, steht hiermit nicht im Einklang. Die durch die Formel I ausgedrückte Digallussäure enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom.

Digallussäure: $C^{14}H^{10}O^{9}$, entsteht als eine in den Eigenschaften der Gallusgerbsäure ähnliche, jedoch damit nicht identische Verbindung, beim Erhitzen der Gallussäure mit Phosphoroxychlorid auf 100 bis 120°, sowie beim Kochen von wässeriger Gallussäurelösung mit wenig Arsensäure (Schiff). Eine der Digallussäure ähnliche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Gallussäureäthyläther mit Brenztraubensäure und konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade (Böttinger). Die Digallussäure von Schiff dürfte vielleicht durch die nachstehende, eine einbasische und sechsatomige Säure repräsentierende Formel I. auszudrücken sein:



Ellagsäure.

Dieselbe erscheint hiernach als 2 Mol. Gallussäure minus 1 Mol. Wasser. In der Gleichung:



$$2\,C^7H^6O^5 - H^2O = C^{14}H^{10}O^9$$

dürfte daher ihre Bildung aus Gallussäure einen Ausdruck finden, ebenso wie die leichte Umwandlung der Digallussäure in Gallussäure durch die Gleichung:



$$C^{14}H^{10}O^9 + H^2O = 2\,C^7H^6O^5$$

zu veranschaulichen sein würde

Nach Nierenstein soll die Gallusgerbsäure aus einem Gemisch von Digallussäure (I): Tannin, und Dihydrodigallussäure (II): Leucotannin, bestehen. Das Tannin soll mit Acetylchlorid eine Pentaacetyl-, das Leucotannin eine Hexaacetylverbindung liefern. Das Leucotannin, welches durch die Gruppe CH.OH ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, soll der Träger der optischen Aktivität der Gallusgerbsäure sein.

Auf das Vorhandensein von Gallussäureglycosiden in den intakten Galläpfeln weisen bereits die früheren Untersuchungen von Strecker u. a., sowie die neueren Arbeiten von K. Feist hin. Feist konnte den trockenen Galläpfeln, nach vorhergegangener Extraktion mit Chloroform und mit Benzol, durch Behandeln mit Äther eine als Glucogallussäure bezeichnete Verbindung entziehen, die sich auch in der käuflichen Gallusgerbsäure vorfand. Dieselbe kristallisierte aus einem Gemisch von Chloroform und Aceton in kleinen, weißen, bei 233° schmelzenden Nadeln, die bei der Hydrolyse Gallussäure und Traubenzucker lieferten. Diese Glucogallussäure erwies sich als rechtsdrehend. In den Löslichkeitsverhältnissen und in den Reaktionen zeigt die Glycogallussäure große Ähnlichkeit mit der Gallusgerbsäure, jedoch fällt dieselbe Eiweiß- und Alkaloidlösungen nicht.

Eigenschaften. Die Gallusgerbsäure bildet eine farblose oder schwach gelbliche, leicht zerreibliche, amorphe Masse von stark adstringierendem, jedoch nicht bitterem Geschmack. Am Licht erleidet sie, selbst in verschlossenen Gefäßen, eine Gelb- bis Braunfärbung. Bei weniger sorgfältiger Darstellung besitzt die Gallusgerbsäure einen eigentümlichen Geruch und mehr oder minder gelbe bis braune Farbe. Sie löst sich in etwa 1 Tl. Wasser, 8 Tln. Glycerin und in 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. zu einer gelblich gefärbten, Lackmus rötenden Flüssigkeit. Ihre wässerige Lösung ist rechtsdrehend. Dieselbe trägt den Charakter kolloidaler Lösungen; infolgedessen besitzt sie nur eine geringe Leitfähigkeit. Von Äther wird die Gallusgerbsäure nur dann in erheblicher Menge gelöst, wenn derselbe Wasser oder Alkohol enthält. Reiner Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroleumäther, fette und ätherische Öle (Bittermandelöl ausgenommen) lösen sie nicht. Essigäther löst dagegen beträchtliche Mengen von Gallusgerbsäure. Bei Luftabschluß läßt sich die wässerige Tanninlösung längere Zeit ohne Zersetzung aufbewahren, bei Luftzutritt nimmt sie unter Aufnahme von Sauerstoff allmählich eine dunklere Färbung an, gleichzeitig findet Bildung von Gallussäure und zuweilen auch von Ellagsäure: $C^{14}H^6O^8 + 2\,H^2O$ (s. unten), statt. Kaliumacetat, Chlorkalium, Chlornatrium und viele andere Salze. sowie die starken Mineralsäuren scheiden die Gallusgerbsäure aus ihren nicht zu verdünnten wässerigen Lösungen ab.

Beim Erwärmen färbt sich die Gallusgerbsäure bei 150 bis 160° dunkler, bei 210 bis 215° zerfällt sie in CO^2, Pyrogallol und zurück-

bleibende Melangallussäure: $C^6H^4O^2$. Gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sie sich wie die Gallussäure (siehe S. 1194). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, sowie mit Kalilauge geht sie in Gallussäure über. Chlor, Brom, Chromsäure, Braunstein, Kaliumpermanganat usw. zersetzen die Gerbsäure unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung nicht näher charakterisierter Verbindungen. Jod wird von Gerbsäurelösung in beträchtlicher Menge aufgenommen zu einer rotbraun gefärbten Flüssigkeit, in welcher durch Stärkekleister kein freies Jod mehr nachweisbar ist. Fügt man der mit Jodlösung versetzten Tanninlösung Ammoniak zu, so tritt eine intensive Rotfärbung auf.

Reine, oxydfreie Eisenoxydulsalze färben Gerbsäurelösung zunächst nicht, alsbald tritt jedoch eine violette Färbung auf; allmählich entsteht auch ein blauschwarzer, äußerst fein verteilter Niederschlag. Mit Eisenoxydsalzen liefert sie einen schwarzblauen Niederschlag von gerbsaurem Eisenoxyd. Bei sehr großer Verdünnung der beiderseitigen Lösungen entsteht nur eine blaue, klare Flüssigkeit, welche sich nach einiger Zeit unter Abscheidung dunkler Flocken und Bildung von Eisenoxydulsalz grün färbt. Die in Wasser löslichen Salze der Vanadinsäure rufen in Gerbsäurelösung ebenfalls einen blauschwarzen Niederschlag hervor. Die Auflösungen der meisten Pflanzenbasen, sowie die verschiedener Bitterstoffe werden durch Gerbsäure gefällt. In gleicher Weise werden gefällt die Lösungen von Stärkemehl, Eiweiß und Leim. Der in Leimlösung erzeugte Niederschlag, sowie das Einwirkungsprodukt von Gallusgerbsäure auf tierische Haut widerstehen jedoch nur wenig der Fäulnis; die Gallusgerbsäure ist daher zur Herstellung von gutem Leder nicht brauchbar: das damit hergestellte Leder zeigt „einen leeren Griff“. Auch die Salze der meisten Schwermetalle erzeugen mit Tanninlösung Niederschläge der entsprechenden gerbsauren Salze — Tannate —. Dieselben besitzen, ebenso wie die in Wasser löslichen Alkalitannate, nur eine sehr geringe Beständigkeit und meist eine sehr wechselnde Zusammensetzung. Die mit verdünnten Alkalicarbonatlösungen versetzte Auflösung von Gerbsäure färbt sich an der Luft bald grün, die mit Kalkwasser versetzte blau und die mit Barytwasser vermischte blaugrün. Auf alkalische Kupferlösung, sowie auf Silber- und Goldsalzlösungen wirkt Gerbsäure reduzierend ein.

Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert die Gallusgerbsäure Diphenylmethan: $CH^2(C^6H^5)^2$.

Anwendung. Die Gallusgerbsäure dient als Adstringens zu arzneilichen Zwecken. Sie findet ferner in ausgedehntem Maße Verwendung in der Färberei, in der Tintenfabrikation, sowie zum Klären des Biers. Ihre wässerige Lösung (1 : 10), sowie auch ein direkter Auszug von Galläpfeln (*Tinctura gallarum*, aus 1 Tl. gepulverter Galläpfel und 5 Tln. verdünnten Alkohols bereitet) dienen als Reagenzien auf Eisenoxydsalze und auf Alkaloide.

Prüfung. Die Gallusgerbsäure bilde ein gelblichweißes, möglichst geruchloses Pulver oder eine gelbliche, scheinbar kristallinische Masse (siehe oben). Beim Erhitzen bei Luftzutritt verbrenne sie (0,5 g) bis auf einen unwägbaren Rückstand. Die 1:10 bereitete wässerige Lösung sei vollkommen klar und nur von weingelber Farbe. Auch in Alkohol (1:10) löse sich die Gerbsäure klar auf, und verursache ein Zusatz von Äther in letzterer Lösung keine Trübung. Das gleiche sei der Fall, wenn 2 ccm der wässerigen Tanninlösung (1:5) mit 2 ccm Alkohol von 90 Proz. und 1 ccm Äther gemischt werden. Bei 100° verliere das Tannin höchstens 12 Proz. an Gewicht.

Aluminiumtannat, **Tannal,** resultiert als ein gelbbrauner, amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen von Aluminiumsulfat- und Tanninlösung, die zuvor mit Ammoniak neutralisiert ist. Das an sich in Wasser unlösliche Aluminiumtannat kann, nach dem Auswaschen, durch Zusatz von Weinsäure und Verdunsten der Lösung bei gelinder Wärme wasserlöslich gemacht werden: *Aluminium tannico-tartaricum, Tannalum solubile.*

Aluminium borico-tannicum, **Cutal,** wird als graugelber, in Wasser unlöslicher Niederschlag erhalten, wenn 5 Tle. wässeriger Tanninlösung (1:4) und 80 Tle. wässeriger Boraxlösung (1:19) unter Umrühren in eine Lösung von 3 Tln. Aluminiumsulfat in 12 Tln. Wasser eingetragen werden. Wird 1 Tl. des so erhaltenen, sorgfältig ausgewaschenen und bei mäßiger Wärme getrockneten Niederschlages in 10 Tle. einer Weinsäurelösung, welche in 100 Tln. 12 Tle. Weinsäure enthält, eingetragen, so löst sich derselbe auf und es resultiert beim Verdunsten dieser Lösung bei mäßiger Wärme ein in Wasser lösliches Präparat: *Aluminium borico-tannico-tartaricum.*

Quecksilberoxydultannat, *Hydrargyrum tannicum oxydulatum,* Hydrargotin, bildet ein geruch- und geschmackloses, braungrünes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Durch starke Salzsäure wird es unter Abscheidung von Quecksilberchlorür, durch ätzende und kohlensaure Alkalien unter Abscheidung von Quecksilber gelöst.

Zur Darstellung des Quecksilberoxydultannats verreibe man 50 Tle. frisch bereiteten, oxydfreien, sehr fein gepulverten Mercuronitrats so lange mit 30 Tln. Tannin und 50 Tln. Wasser, bis die Masse vollständig gleichmäßig geworden ist. Letztere werde dann mit Wasser verdünnt, durch Dekantieren so lange ausgewaschen, bis in dem Waschwasser keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist, und der Niederschlag schließlich, geschützt vor Licht, bei 20 bis 30° getrocknet. Ausbeute etwa 60 Tle.

Das Präparat sei vollständig flüchtig und gebe keine Salpetersäurereaktion (s. *Bismuth. salicylic.* S. 1176). Zur Bestimmung des 40 bis 50 Proz. Hg betragenden Quecksilbergehalts digeriere man 0,5 g des Präparats mit 1 bis 2 g Salzsäure von 25 Proz. und 5 bis 10 g Alkohol, und bringe das ausgeschiedene Hg^2Cl^2 auf einem gewogenen Filter, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen bei 100°, zur Wägung. Das nach obigen Angaben ausgeschiedene Quecksilberchlorür kann auch auf maßanalytischem Wege bestimmt werden, indem man es zunächst durch zweimaliges Aufgießen von je 200 ccm Wasser und vorsichtiges Dekantieren nach dem Absetzen auswäscht, hierauf 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung zufügt und nach erfolgter Auflösung des Hg^2Cl^2 bezw. HgJ^2 (nötigenfalls unter Zusatz von etwas Jodkalium), das überschüssige Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung zurücktitriert. Das Quecksilberchlorür geht hier in HgJ^2 über, zugleich spaltet das ausgetretene Chlor aus dem vorhandenen Jodkalium wieder eine äquivalente Menge Jod ab:



1. $Hg^2Cl^2 + 4\,J = 2\,HgJ^2 + 2\,Cl$, 2. $2\,KJ + 2\,Cl = 2\,KCl + 2\,J$.

Jedes Cubikcentimeter der verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung entspricht somit 0,02 g metallischen Quecksilbers.

Das Quecksilberoxydultannat, welches von Lustgarten arzneilich empfohlen ist, werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Tannon, Tannopin, soll ein Kondensationsprodukt von 3 Mol. Tannin mit 1 Mol. Hexamethylentetramin (s. S. 344) sein, welches 87,3 Proz. Tannin enthält. Über die Darstellungsweise dieses Antidiarrhoikums fehlen nähere Angaben. Dasselbe ist ein rehbraunes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich, löslich in verdünnter Sodalösung und Natronlauge ist (Brestowski). Beim Erhitzen, sowie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet das Tannopin Formaldehyd, beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak ab.

Tannoform, Methylenditannin, soll ein Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Tannin sein, welches gegen Darmkatarrh und als Antiseptikum (Streupulver) empfohlen wird. Schwach rosa gefärbtes, leichtes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Ammoniak und Natronlauge ist (E. Merck). Schmelzpunkt etwa 230° unter Zersetzung. 0,01 g Tannoform löst sich in 2 ccm reiner Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe, welche beim Erhitzen zunächst in Grün und dann in Blau übergeht.

Pentacetyldigallussäure: $C^{14}H^5(C^2H^3O)^5O^9$, resultiert beim einstündigen Kochen von Digallussäure mit Essigsäureanhydrid. Kugelige Kristallaggregate (aus Alkohol), die bei 137° schmelzen; fast unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol.

Acetyltannin, **Tannigen,** wird als Adstringens arzneilich empfohlen (H. Meyer). Das Tannigen ist Gallusgerbsäure, in welcher ein Teil der Hydroxylwasserstoffatome durch Acetyl ersetzt ist. Dasselbe soll durch Erhitzen von Tannin mit Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von Eisessig oder Essigäther, am Rückflußkühler, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Auswaschen der ausgeschiedenen Masse mit warmem Wasser erhalten werden. Das Tannigen bildet ein gelblichgraues, geruch- und geschmackloses, bei 187 bis 190° schmelzendes Pulver. Unter Wasser erweicht es schon gegen 50° zu einer fadenziehenden Masse. In Wasser ist es kaum löslich, ebenso in Äther. Von kaltem Alkohol, von verdünnten Lösungen von Natriumphosphat, Natriumkarbonat und Borax wird es leicht gelöst. Gegen Eisenoxydsalze verhält es sich ähnlich wie das Tannin.

Ellagsäure: $C^{14}H^6O^8 + 2 H^2O$, **Gallogen,** findet sich in geringer Menge in den Himbeeren, in der Granatwurzelrinde, in der Tormentillwurzel, in der Eichen- und Fichtenrinde, in den Galläpfeln, in den Dividivischoten, Myrobalanen, Algarobillafrüchten und anderen Ellagengerbsäure enthaltenden Materialien. Sie bildet ferner einen Hauptbestandteil der unter dem Namen Bezoare bekannten Darmkonkretionen einer persischen Ziegenart — Bezoarsäure — (Wöhler). Sie wird gebildet bei Einwirkung von Luft oder von Wasserstoffsuperoxyd auf Gerbsäure- und Gallussäurelösung; bei Einwirkung von Phosphorchlorid, von Jod und Wasser, und von Arsensäure auf Gallussäure; bei der Zersetzung von Gallussäureäthyläther mit Natriumkarbonat, sowie durch Zersetzung der Granatwurzel-, der Birkenblätter- und der Ellagengerbsäure (s. dort).

Zur Darstellung der Ellagsäure dienen die Rückstände von der Tanningewinnung aus Galläpfeln oder besser die Ellagengerbsäure enthaltenden Dividivischoten, Algarobilla- und Myrobalanenfrüchte. Diese Materialien werden mit Wasser ausgekocht und die hierdurch gewonnenen Auszüge, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, alsdann eingekocht. Die beim Erkalten ausgeschiedene rohe Ellagsäure wird hierauf gesammelt, mit Wasser

gewaschen und in verdünnter Natronlauge gelöst. Aus der so erhaltenen, filtrierten Lösung scheidet sich beim Sättigen derselben mit CO^2 ein gelber Niederschlag aus, der nach dem Sammeln und Auswaschen nochmals der gleichen Behandlung unterworfen wird. Diese zweite Fällung ist schließlich von neuem in verdünnter Natronlauge zu lösen und aus dieser Lösung dann die Ellagsäure durch Zusatz von Salzsäure auszuscheiden.

Die Ellagsäure bildet ein blaßgelbes, aus mikroskopischen Kristallen bestehendes, geschmackloses Pulver, welches in Wasser und in Alkohol nur sehr schwer löslich ist. Bei 100^0 verliert sie 2 Mol. Kristallwasser. Ihre intensiv gelb gefärbten Lösungen in Ätzalkalien färben sich an der Luft blutrot. Eisenchlorid färbt ihre Lösungen dunkelblau. Löst man wenig feste Ellagsäure in Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, so tritt nach einigen Sekunden eine blutrote Färbung auf. Auf Zusatz von Wasser geht letztere Färbung in Rosa über. Beim Glühen mit Zinkstaub liefert die Ellagsäure (s. S. 1199) Fluoren: $C^{13}H^{10}$.

Dividivigerbsäure (Ellagengerbsäure): $C^{14}H^{10}O^{10}$. Die Schoten des in Südamerika wachsenden Strauches *Caesalpinia coriaria* enthalten unter der Epidermis der Schale reichliche Mengen eines Gerbstoffs, welcher die Anwendung dieser Schoten in der Färberei veranlaßt hat. Dieser Gerbstoff bildet eine amorphe, leicht zerreibliche, bräunliche Masse, deren Lösung durch Eisenoxydsalze blauschwarz gefällt wird. Durch Erhitzen mit Wasser auf 108 bis 110^0, sowie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht er in Ellagsäure über (Löwe).

Mit der Gerbsäure der Dividischoten ist die Gerbsäure der Myrobalanen, der aus Indien kommenden birnförmigen Früchte einer Terminaliaart (Löwe), sowie die der Algarobilla, der Früchte mehrerer chilenischer Cäsalpiniaceen, identisch (Zölffel).

Cyclogallipharsäure: $C^{20}H^{34}(OH)-CO.OH$, findet sich in den Galläpfeln. Zur Darstellung derselben dient der Destillationsrückstand des ätherischen Auszuges, nach Entfernung der Gallussäure und Ellagsäure. Dieser Rückstand wird in Eisessig gelöst, und werden dann die aus dieser Lösung ausgeschiedenen Kristalle aus Alkohol oder aus Petroleumäther umkristallisiert. Glänzende, sich fettig anfühlende, bei 89^0 schmelzende kleine Prismen, die zu Bündeln oder Schuppen vereinigt sind. Die Säure ist unlöslich in Wasser, löslich dagegen in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Eisessig. Die neutrale, wässerige Lösung eines Alkalisalzes der Cyclogallipharsäure liefert mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag, der sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst. Die alkoholische Lösung der Säure wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Bei 200^0 liefert die Cyclogallipharsäure CO^2, H^2O und ein in fettig anzufühlenden, bei 48^0 schmelzenden Prismen kristallisierendes Anhydrid: $C^{41}H^{70}O^3$. Bei 250^0, bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes, sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat (300^0) entsteht CO^2 und eine Verbindung $C^{20}H^{35}.OH$, die in farblosen, bei 46^0 schmelzenden Prismen von heublumenartigem Geruch kristallisiert. Kaliumpermanganat oxydiert die Cyclogallipharsäure in alkalischer Lösung zu Gallipharsäure: $C^{16}H^{32}O^2$ (Schmelzp. 54^0), Normal-Buttersäure, Oxalsäure und Glycerin. Bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Naphtalin und Meta-Xylol. Die Cyclogallipharsäure scheint ein Naphtenderivat zu sein (Kunz-Krause, Schelle).

Chebulinsäure: $C^{28}H^{24}O^{19}+H^2O$ oder $C^{28}H^{22}O^{19}+H^2O$ (Thoms), ist eine der Gallussäure und der Gallusgerbsäure nahestehende, nach Adolphi und Fridolin in den Myrobalanen, neben Ellagsäure und Ellagengerbsäure

(s. oben) vorkommende einbasische Säure (3,5 Proz.). . Zur Darstellung derselben werden die gepulverten Myrobalanen mit der dreifachen Menge Alkohol erschöpft, der Alkohol wird von den filtrierten Auszügen abdestilliert und der Rückstand alsdann in dünner Schicht durch Trocknen vollständig davon befreit. Hierauf ist derselbe in der sechs- bis achtfachen Menge Wasser zu lösen, die Lösung mit etwas Kochsalz zu versetzen und nach dem Filtrieren mit Essigäther wiederholt auszuschütteln. Der Essigäther ist alsdann abzudestillieren, der Destillationsrückstand in heißem Wasser zu lösen und diese Lösung, nachdem sie durch Ausschütteln mit Äther von Gallussäure befreit ist, der Kristallisation zu überlassen. Die Chebulinsäure bildet farblose, süß schmeckende, rhombische Kristalle, die sich bei 18° in 1480 Tln. kaltem Wasser, 110 Tln. Äther, 26 Tln. Essigäther und 5 Tln. Alkohol von 50 Proz. lösen. In heißem Wasser ist dieselbe leicht löslich. Die Lösungen sind rechts drehend. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung der Chebulinsäure eine schwarzbraune, Ammoniumvanadat eine olivengrüne, Barytwasser eine malachitgrüne Färbung hervor. Leim- und Alkaloidlösungen werden durch Chebulinsäure gefällt. Bei 234° tritt Zersetzung, ohne vorheriges Schmelzen, ein. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100 bis 150° in geschlossenen Röhren wird Gallussäure (30 Proz.) und Eutanninhydrat: $C^{28}H^{24}O^{20}$, als weißes, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver gebildet (Thoms). Auch beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren entsteht Gallussäure. Phenylhydrazin liefert ein amorphes Phenylhydrazid.

Chebulinsäure ist als **Eutannin** arzneilich empfohlen.

Chinasäure: $C^7H^{12}O^6 + H^2O$ oder $C^6H^7\begin{cases}(OH)^4\\CO.OH\end{cases} + H^2O$, Hexahydro-tetraoxybenzoesäure, findet sich an Calcium und an Chinabasen gebunden zu 5 bis 8 Proz. in den echten Chinarinden (F. Chr. Hofmann, Vauquelin, Liebig, Hesse u. a.). Sie kommt ferner vor im Kraut und in den Köpfen der Zuckerrüben (v. Lippmann), im Wiesenheu (Loew), in den Kaffeebohnen, im Heidelbeerkraut, in *Galium Mollugo* und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen (Zwenger), zum Teil vielleicht als Spaltungsprodukt der Chlorogensäure (Gorter). Zur Darstellung maceriert man gepulverte Chinarinde 2 bis 3 Tage lang mit kaltem Wasser, fügt alsdann etwas Kalkmilch zu, filtriert und dampft zum Sirup ein. Das nach längerem Stehen ausgeschiedene chinasaure Calcium: $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 10\,H^2O$, ist durch Umkristallisieren zu reinigen und schließlich durch Oxalsäure zu zerlegen. Die Chinasäure ist eine einbasische und fünfatomige Säure; sie kristallisiert in rhombischen, in Wasser leicht, in starkem Alkohol schwer löslichen Prismen, die bei 162° schmelzen. Linksdrehend: $[\alpha]_D$ —44°. Beim Erhitzen auf 220° geht die Chinasäure in ein Lakton, das bei 198° schmelzende Chinid: $C^7H^{10}O^5$, über. Letzteres liefert beim Kochen mit Kalkmilch das Calciumsalz der optisch inaktiven Chinasäure: $(C^7H^{11}O^6)^2Ca + 4\,H^2O$. Bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt die Chinasäure in Hydrochinon, Brenzkatechin, Phenol, Benzoesäure und andere Produkte. Bleiacetat fällt die mit Essigsäure angesäuerte Lösung der Chinasäure nicht, wohl aber Bleiessig. Dies Verhalten dient zur Isolierung der Chinasäure aus Pflanzenextrakten. Oxydierende Substanzen zersetzen sie in Chinon (s. S. 1112), CO^2 und Ameisensäure. Im Organismus des Menschen und Tieres geht sie in Hippursäure über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht die Chinasäure in Benzoesäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat in Protokatechusäure über. Arzneilich empfohlen.

Ein Gemisch aus Chinasäure und Lithiumcitrat wird als **Urosin**, das chinasaure Salz des Piperazins als **Sidonal** gegen Gicht empfohlen.

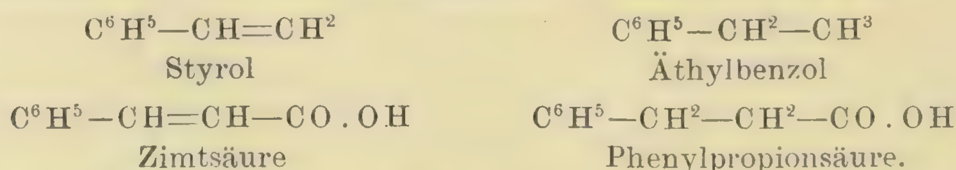
Shikiminsäure: $C^7H^{10}O^5$, oder $C^6H^6\left\{\begin{matrix}(OH)^3\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, welche sich in den Früchten von *Illicium religiosum* (Eykman) und *I. anisatum* (Oswald) findet, scheint der Chinasäure nahe zu stehen. Farblose, feine Nadeln, die bei 184° schmelzen und sich leicht in Wasser (1:5), weniger in Alkohol, gar nicht in Chloroform lösen. Einbasisch und vieratomig; linksdrehend.

Oxyphtalsäuren: $C^6H^3(OH)\left\{\begin{matrix}CO.OH\\ CO.OH\end{matrix}\right.$, sind in sechs Isomeren bekannt. Dieselben entstehen aus den isomeren drei Phtalsäuren durch Einführung einer OH-Gruppe mit Hilfe der Amido- oder Sulfosäurederivate (s. S. 1166), sowie durch Erhitzen der Alkalisalze der drei Oxybenzoesäuren im CO^2-Strom (s. S. 1169) oder mit CCl^4 und Kalilauge (s. S. 1167). Über die der Dioxyphtalsäure nahestehende Hemipinsäure und Metahemipinsäure s. Narcotin.

Die Halogenverbindungen der Säureradikale aromatischer Säuren, ebenso die aromatischen Säureanhydride entsprechen sowohl bezüglich ihrer Bildungsweise als auch ihrer Eigenschaften den analogen Verbindungen der Fettkörperklasse (s. S. 631 u. 635). Das gleiche gilt für die Äthersäuren und die zusammengesetzten Äther aromatischer Verbindungen

p) Styrolverbindungen.

Als „Styrolverbindungen" faßt man eine Anzahl aromatischer Verbindungen zusammen, welche sich von den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit gleichem Kohlenstoffgehalt durch einen Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff unterscheiden, z. B.:



$C^6H^5-CH=CH^2$	$C^6H^5-CH^2-CH^3$
Styrol	Äthylbenzol
$C^6H^5-CH=CH-CO.OH$	$C^6H^5-CH^2-CH^2-CO.OH$
Zimtsäure	Phenylpropionsäure.

Dieser Mindergehalt an zwei Atomen Wasserstoff bedingt, daß in den Styrolverbindungen zwei Atome Kohlenstoff der am Benzolkern befindlichen Seitenkette durch eine doppelte Bindung vereinigt sind. Es stehen somit die Styrolverbindungen zu den entsprechenden Benzolabkömmlingen mit gesättigten Seitenketten in einer ähnlichen Beziehung wie die Acrylverbindungen zu den korrespondierenden Fettkörpern (s. S. 743). Ein beträchtlicher Teil der Styrolverbindungen ist als phenylierte Acrylverbindungen, d. h. als Acrylverbindungen, in denen ein Atom Wasserstoff durch Phenyl: C^6H^5, ersetzt ist, anzusprechen. In dem Verhalten gegen naszierenden Wasserstoff, gegen Halogene und gegen Halogenwasserstoff gleichen die Styrolverbindungen vollständig den Acrylverbindungen (s. S. 744), da sie ebenfalls die Fähigkeit besitzen, unter Aufhebung der in der Seitenkette vorhandenen doppelten Bindung, zwei Atome Wasserstoff, zwei Atome Chlor oder Brom bzw. 1 Mol. Halogenwasserstoff direkt zu addieren.

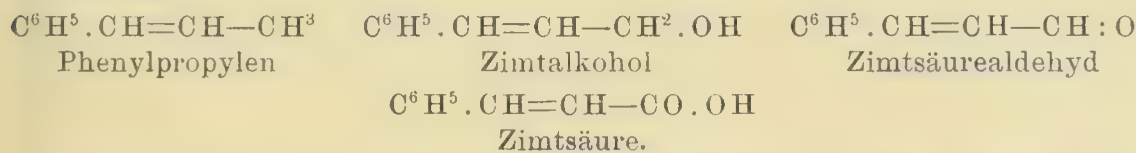
Styrol: C^8H^8 oder $C^6H^5.CH=CH^2$ (Phenyläthylen, Vinylbenzol, Cinnamol), findet sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer (Berthelot), sowie in einer Menge von 1 bis 2 Proz. im Storax (Bonastre, Simon). Aus letzterem kann es leicht durch Destillation mit Wasserdämpfen, nach

Zusatz von etwas Natriumcarbonat, gewonnen werden. Künstlich wird es erhalten: beim Leiten von Acetylen: C^2H^2, durch ein glühendes Rohr (neben Benzol); durch trockene Destillation von Zimtsäure (mit oder ohne Zusatz von Ätzkalk), oder durch Erhitzen derselben mit Wasser auf 200°; durch Erwärmen von Hydrobromzimtsäure: $C^9H^9BrO^2$, mit Sodalösung; durch Einleiten von Äthylen in heißes Benzol, bei Gegenwart von Aluminiumchlorid usw.

Das Styrol bildet eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche bei 145 bis 146° siedet. Spez. Gew. 0,911 bei 15°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. Beim Aufbewahren, namentlich im Licht, geht es langsam in eine feste, amorphe, durchsichtige Masse von Metastyrol: $(C^8H^8)^n$, über, welche bei der Destillation jedoch in Styrol zurückverwandelt wird. Bei der Oxydation liefert es Benzoesäure. Mit Brom verbindet es sich zu festem, in Blättchen kristallisierendem Styroldibromid: $C^8H^8Br^2$, welches bei 94° schmilzt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Styrol in Äthylbenzol: $C^6H^5.C^2H^5$, über.

Phenylpropylen: C^9H^{10} oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$, entsteht in geringer Menge bei der Reduktion des Zimtalkohols mittels Natriumamalgam oder mittels Jodwasserstoffsäure (bei 200°) als farblose, bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit. Isomer damit ist das Allylbenzol: $C^6H^5.CH^2{-}CH{=}CH^2$, welches durch Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Brombenzol und Bromallyl bei 100° gebildet wird. Es siedet bei 155°.

Zu dem Phenylpropylen stehen folgende Verbindungen in naher Beziehung:



$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^3$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$	$C^6H^5.CH{=}CH{-}CH:O$
Phenylpropylen	Zimtalkohol	Zimtsäurealdehyd

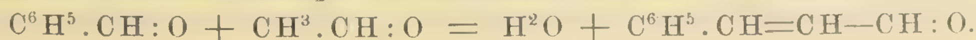
$C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$
Zimtsäure.

Zimtalkohol: $C^9H^9.OH$ oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH^2.OH$ (Styron, Styrylalkohol, Cinnamylalkohol, Phenylallylalkohol), wird gewonnen durch Destillation von Styracin (s. dort) mit Kalilauge, sowie in geringer Menge durch Erhitzen von Zimtsäurealdehyd mit alkoholischer Kalilauge. Er bildet farblose, seidenglänzende, hyacinthartig riechende, bei 33° schmelzende Nadeln. Er siedet bei 250°. Bei mäßiger Oxydation (Platinmohr) geht er in Zimtsäurealdehyd und Zimtsäure über, bei energischer Oxydation (Salpetersäure) in Benzaldehyd und Benzoesäure. Naszierender Wasserstoff verwandelt ihn in Phenylpropylalkohol: $C^6H^5.C^3H^6.OH$ (s. S. 1124).

Zimtsäurealdehyd: C^9H^8O oder $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH:O$.

(Zimtaldehyd, Phenylacroleïn).

Der Zimtsäurealdehyd bildet den hauptsächlichsten Bestandteil des ätherischen Cassia- (Blanchet) und Ceylon-Zimtöls (Dumas, Péligot u. a.). In geringer Menge findet er sich nach v. Friedrichs im Myrrhenöl, sowie nach Ossikovski in den Verdauungsprodukten des Fibrins mit Pankreasferment. Er entsteht durch vorsichtige Oxydation des Zimtalkohols; durch Destillation eines Gemenges von zimtsaurem und ameisensaurem Calcium; durch Sättigen eines Gemisches aus Benzaldehyd und Acetaldehyd mit Chlorwasserstoff (Chiozza) oder durch mehrtägiges Stehenlassen desselben mit verdünnter Natronlauge (10 Tle. Benzaldehyd, 15 Tle. Acetaldehyd, 900 Tle. Wasser, 10 Tle. Natronlauge von 10 Proz.; Peine):



$$C^6H^5.CH:O + CH^3.CH:O = H^2O + C^6H^5.CH{=}CH{-}CH:O.$$

Zur Darstellung des Zimtaldehyds schüttelt man Zimtöl mit einer, im geringen Überschuß angewendeten konzentrierten Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium, preßt die ausgeschiedenen Kristalle aus, wäscht sie mit kaltem Alkohol und zerlegt sie unter möglichster Abhaltung der Luft mittels verdünnter Schwefelsäure. Hierbei entsteht zunächst die sehr schwer lösliche Verbindung $C^9H^8O.NaHSO^3$, und bei weiterer Einwirkung das leichter lösliche Salz $C^9H^8O.2NaHSO^3 + 2H^2O$.

Der Zimtaldehyd ist ein farbloses, zimtartig riechendes, brennend-aromatisch schmeckendes Öl, welches bei — 7,5° erstarrt und unter teilweiser Zersetzung bei 245 bis 247° siedet. Bei 20 mm Druck siedet derselbe bei 118 bis 120°. Sein spez. Gew. beträgt 1,05 bei 15°. Mit Wasserdämpfen ist der Zimtaldehyd leicht flüchtig. Im luftverdünnten Raum ist der Zimtaldehyd ohne Zersetzung destillierbar. An der Luft färbt er sich rasch gelb und geht unter teilweiser Verharzung allmählich in Zimtsäure über. Oxydierende Agenzien verwandeln ihn in Benzaldehyd und Benzoesäure. Mit trockenem Ammoniak vereinigt er sich unter Abspaltung von Wasser zu der kristallinischen, bei 107° schmelzenden Base Hydrocinnamid: $(C^9H^8)^3N^2$. Durch Hydroxylamin wird der Zimtaldehyd in zwei isomere Zimtaldoxime: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CH{:}N.OH$, übergeführt, von denen das eine bei 138,5°, das andere bei 64° schmilzt.

Zimtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi cassiae, Oleum cassiae*, Zimtkassienöl.

Das Zimtöl wird durch Destillation des Zimts, der Rinde der Zweige des in China heimischen Zimtbaumes, *Cinnamomum cassia*, welche etwa 1 Proz. davon enthält, mittels Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein gelbliches bis gelbbraunes, dickliches Liquidum von angenehmem Zimtgeruch und von süßlichem, brennend-aromatischem Geschmack. Es beginnt bei 200° zu sieden; die Hauptmenge destilliert zwischen 240 und 260° über. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 1,055 bis 1,070. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

Seine Reaktion ist eine schwach saure. Die Polarisationsebene wird durch Zimtöl nur sehr schwach nach links oder rechts abgelenkt.

Sämtliche Teile des Cassiastrauches: Rinde, Blüten, Blütenstiele, Zweige und Blätter, liefern in den Eigenschaften und in dem Zimtaldehydgehalt ziemlich gleiche Öle (Schimmel & Co).

Das Zimtöl besteht im wesentlichen aus Zimtaldehyd (80 Proz. und mehr), dem kleine Mengen von Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, und Polyterpenen: $(C^{10}H^{16})^n$, von Zimtsäure und von Methyl-ortho-Cumarsäurealdehyd: $C^6H^4(O.CH^3)CH{=}CH{-}CH{:}O$ (1, 2) vom Schmelzp. 45 bis 46°, dem sogenannten Cassiastearopten, beigemengt sind. Die Hauptmenge der in dem Cassiaöl enthaltenen Nichtaldehyde setzt sich aus dem sehr schwer flüchtigen Essigsäure-Zimtäther: $CH^3{-}CO.OC^9H^9$, zusammen (Schimmel & Co.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Zimtöls ergibt sich zunächst durch Geruch und Geschmack, namentlich des daraus dargestellten Zimtwassers und Ölzuckers (s. ätherische Öle). Das hohe spezifische Gewicht und das äußerst schwache optische Drehungsvermögen schließen Verfälschungen mit anderen ätherischen Ölen leicht aus. In Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proz. löse es sich in jedem Mengenverhältnis, in Alkohol von 68 bis 69 Vol.-Proz. im Verhältnis von 1 : 3. Eisenchlorid verursache in letzterer Lösung nur eine braune, dagegen keine grüne, blaue oder violette Färbung: Zimtblätteröl, Nelkenöl usw. —. In rauchender Salpetersäure löse es sich bei 0° ohne Gas-

entwickelung auf: Alkohol, fremde Öle —. Frisches Zimtöl färbt sich kaum hierbei, wohl aber das längere Zeit aufbewahrte. Der Destillation im Siedekölbchen (s. I. anorg. Tl., S. 26) unterworfen (50 g), beginne das Öl erst gegen 200° zu sieden und zeigen die ersten Anteile des Destillats keinen Geruch nach Petroleum; der Destillationsrückstand des Zimtöls (über 270°) betrage höchstens 10 Proz. und werde beim Erkalten nicht harzartig fest: Harz. Über die Prüfung auf fettes Öl usw. siehe ätherische Öle.

Die Lösung von 0,5 ccm Zimtöl in 2 ccm Alkohol von 68 bis 69 Vol.-Proz. werde durch Zusatz von 1,2 ccm einer frisch bereiteten, kaltgesättigten Lösung von Bleiacetat in Alkohol von 68 bis 69 Proz. nicht gefällt: Colophonium und andere Harze.

Der nach dem Verdunsten aller flüchtigen Bestandteile im Wasserbade verbleibende Rückstand betrage nicht mehr als 8 Proz. des angewendeten Zimtöls.

Der Gehalt an Zimtaldehyd betrage im Cassiaöl wenigstens 80 Proz. (nach der *Pharm. germ. Ed. IV.* wenigstens 70 Proz.). Zur Bestimmung desselben bringe man nach Schimmel & Co. 10 ccm Zimtöl mittels Pipette in ein 100 ccm-Kölbchen, erwärme auf dem Wasserbade und füge dann in kleinen Portionen 75 ccm käuflicher Natriumbisulfitlösung von etwa 30 Proz. $NaHSO^3$ derartig zu, daß man mit dem weiteren Zusatz jedesmal so lange wartet, bis die anfangs feste Masse wieder flüssig geworden ist. War der Zimtaldehydgehalt des Öls ein hoher, so ist die Bildung der löslichen Verbindung $C^9H^8O + 2\,NaHSO^3 + 2\,H^2O$ in 10 bis 15 Minuten vollendet. Ist der vorübergehend gebildete Kristallbrei vollständig gelöst, so läßt man erkalten, fügt Natriumbisulfitlösung zu, bis die Nichtaldehyde in den Kolbenhals gestiegen sind und mißt letztere dem Volum nach durch Aufsaugen mit einer graduierten Pipette oder Bürette. Zieht man diese Menge der Nichtaldehyde von 10 ab, so ergibt die Differenz den Gehalt an Zimtaldehyd in 10 ccm Cassiaöl.

Zur direkten Bestimmung des Zimtaldehyds schüttelt man 0,15 bis 0,2 g (durch Differenzwägung ermittelt, s. S. 714) mit 85 ccm Wasser in einem Erlenmeyerschen Kolben bis zur feinen Verteilung, fügt 0,25 bis 0,35 g Semioxamazids[1]), gelöst in 15 ccm heißem Wasser zu und läßt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen. Das ausgeschiedene Semi-

---

[1]) Das Semioxamazid: $\begin{array}{l}CO.NH{-}NH^2\\ |\\ CO.NH^2\end{array}$, wird durch Einwirkung von Hydrazin auf Oxaminsäure-Äthyläther erhalten. Glänzende, bei 223° schmelzende Blättchen, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther.

Der Oxaminsäure-Äthyläther: $\begin{array}{l}CO.OC^2H^5\\ |\\ CO.NH^2\end{array}$, Oxamäthan, wird gewonnen, indem eine Lösung von 1 Mol. Oxalsäure-Äthyläther in dem 2- bis 3fachen Volum Alkohol bei 0° allmählich mit alkoholischer Ammoniaklösung (1 Mol. NH^3 enthaltend) versetzt wird. Die ausgeschiedenen Kristalle sind durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen. Die Mutterlauge liefert beim Eindampfen weitere Mengen von Oxamäthan. Rhombische, bei 114 bis 115° schmelzende Blättchen.

Zur Überführung des Oxamäthans in Semioxamazid trägt man 10 g fein zerriebenes Hydrazinsulfat in eine Lösung von 9 g Kalihydrat in 100 ccm Wasser ein, fügt nach dem Auflösen 100 ccm Alkohol zu, filtriert vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat ab und trägt in das erwärmte Filtrat 9 g Oxamäthan in kleinen Portionen ein. Hierauf erwärmt man die Lösung noch $^1/_2$ Stunde und läßt das Semioxamazid auskristallisieren. Dasselbe ist durch Umkristallisieren aus heißem Wasser zu reinigen. Glänzende Blättchen.

oxamazon des Zimtaldehyds: $H^2N.OC—CO.NH—N=CH—CH=CH.C^6H^5$, wird in einem gewogenen Gooch schen Tiegel (s. S. 976) gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge des vorhanden gewesenen Zimtaldehyds ergibt sich durch Multiplikation mit 0,6083 (J. Hanus).

Japanisches Zimtöl aus *Cinnamomum Loureirii* Nees. Das Öl der Blätter enthält als Hauptbestandteil Citral: $C^{10}H^{16}O$, neben geringen Mengen Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$; das Öl des Stammes als Hauptbestandteil Zimtaldehyd und wenig Eugenol; das Öl der Wurzeln als Hauptbestandteil Zimtaldehyd neben Linalool: $C^{10}H^{18}O$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Camphen: $C^{10}H^{16}$ (Keimatsu).

Ceylonisches Zimtöl.

Syn.: *Oleum cinnamomi ceylanici, Oleum cinnamomi acuti.*

Das ceylonische Zimtöl wird aus den Abfällen des Ceylonzimts, der Rinde von *Cinnamomum ceylanicum*, eines auf Ceylon, in Cochinchina und auf Borneo heimischen Baumes, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen (0,5 bis 1 Proz.). Es gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften im wesentlichen dem Cassiazimtöl. Der Geruch und Geschmack ist jedoch angenehmer und feiner als der des letzteren. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 1,025 bis 1,035. Der polarisierte Lichtstrahl wird durch Ceylonzimtöl entweder gar nicht oder doch nur sehr wenig nach links abgelenkt. Dasselbe löst sich in 3 Tln. Alkohol von 70 Vol.-Proz.

Das Ceylonzimtöl enthält als Hauptbestandteil Zimtaldehyd (70 bis 75 Proz.) neben kleinen Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, Pinen: $C^{10}H^{16}$, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, Furfurol: $C^5H^4O^2$, Nonylaldehyd: C^8H^{17} —CH:O, Benzaldehyd: C^6H^5—CH:O, Cuminaldehyd: C^9H^{11}—CH:O, Phenylpropylaldehyd: $C^6H^5.C^2H^4$—CH:O, Methyl-Normal-Pentylketon: CH^3—CO —C^5H^{11}, Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (Walbaum, Hüthig) und 4 bis 8 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$ (s. dort). Die alkoholische Lösung desselben wird durch Eisenchlorid schwach grünlich gefärbt. Ein Zusatz des stark eugenolhaltigen Zimtblätteröls würde eine blaue Färbung verursachen.

Die Prüfung des Ceylonzimtöls ist in ähnlicher Weise auszuführen, wie die des Cassiaöls.

Das Zimtblätteröl von *Cinnamomum ceylanicum* riecht nach Gewürznelken und zugleich schwach nach Zimt. Dasselbe hat ein spez. Gew. von 1,055. Dasselbe enthält 70 bis 90 Proz. Eugenol (s. dort) und nur wenig Zimtaldehyd (Stenhouse, J. Weber u. a.). Das Zimtwurzelöl von *C. ceylanicum* riecht stark nach Laurineencampher, den es als Hauptbestandteil neben wenig Zimtaldehyd enthält. In dem Wurzelrindenöl wies Pilgrim ferner das Vorkommen von Pinen, Phellandren, Dipenten, Caryophyllen, Cineol, Eugenol, Safrol und Borneol nach.

Künstliches Ceylonzimtöl ist ein Gemisch aus 700 Tln. synthetischem Zimtaldehyd mit 40 Tln. der verschiedenen, im vorstehenden genannten Nebenbestandteile des naturellen Ceylonzimtöls (Schimmel & Co.).

Zimtsäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.CH = CH—CO.OH$.

Molekulargewicht: 148 (*148.06 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 72,95; H: 5,44; O: 21,61.)

Syn.: *Acidum cinnamylicum*, Phenylacrylsäure.

Vorkommen. Die Zimtsäure findet sich zum Teil frei, zum Teil in Gestalt von zusammengesetzten Äthern im Storax (Simon), im sogenannten

weißen Perubalsam (Thoms, Biltz, Hellström), sowie im echten Perubalsam (Kraut, Delafontaine u. a.) und im Tolubalsam (Frémy, Deville, Kopp, Busse u. a.). Sie kommt ferner frei vor in gewissen Sorten von Benzoeharz, z. B. in der Sumatrabenzoe (Kolbe, Lautemann u. a.), in dem Kraut von *Scrophularia nodosa* (Koch), in den Blättern und Zweigen von *Globularia alypum* und *G. vulgaris* (Heckel, Schlagdenhauffen), in den Blättern von *Eukianthus japonicus* (Eykman), in den Rückständen der Cocaindarstellung, sowie in altem ätherischen Zimtöl. Ester der Zimtsäure finden sich in einigen Guttaperchaarten (v. Romburgh, Tschirch). Zimtsäure tritt ferner auf bei der hydrolytischen Spaltung des Aloeharzes (Tschirch, Hoffbauer), des Acaroidharzes (Tschirch, Hildebrand), des Antiarharzes (Windaus, Welsch), des Rassamalaharzes (van Italie), des Kondurangins (Kübler) und des Rottlerins (Herrmann).

Die Zimtsäure bildet sich bei vorsichtiger Oxydation des Zimtsäurealdehyds und des Zimtalkohols; beim Kochen des Styracins mit Kalilauge; bei gleichzeitiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid auf Bromstyrol: $C^6H^5.CH{=}CHBr$; bei mehrstündigem Erhitzen von Benzaldehyd mit Malonsäure (mit oder ohne Natriumacetat) auf 130 bis 140° (A. Michaël), und beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Acetylchlorid auf 120 bis 130° (Bertagnini):



$$C^6H^5.CH:O + CH^3.COCl = HCl + C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH.$$

Darstellung. Zur Darstellung der Zimtsäure kocht man Storax (1 Tl.) längere Zeit unter Ergänzung des verdampfenden Wassers mit überschüssiger Natronlauge (2 Tle. von 15 Proz.), gießt die Lauge alsdann ab, kocht das Ungelöste noch wiederholt mit Wasser aus und scheidet aus den filtrierten Lösungen die Zimtsäure durch Zusatz von Salzsäure ab. Nimmt man das Kochen mit Natronlauge in einem Destillationsapparat vor, so gehen Styrol und Zimtalkohol über, während zimtsaures Natrium im Rückstande verbleibt. Die abgeschiedene Zimtsäure ist nach dem vollständigen Erkalten zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen, alsdann in Ammoniumcarbonatlösung aufzulösen und aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure wieder zu fällen. Die weitere Reinigung der Zimtsäure geschieht durch Umkristallisation des getrockneten Niederschlages aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle oder aus siedendem Ligroin (Siedep. 105 bis 130°).

Die technische Gewinnung der Zimtsäure geschieht durch Erhitzen von Acetylchlorid mit Benzaldehyd (aus Toluol dargestellt, s. S. 1127) auf 120 bis 130° oder durch mehrstündiges Erhitzen am Rückflußkühler von Benzaldehyd (3 Tln.), wasserfreiem Natriumacetat (2 Tln.) und Essigsäureanhydrid (3 Tln.) — Perkin. Noch zweckmäßiger läßt sich die Zimtsäure durch Erhitzen von Benzalchlorid: $C^6H^5{-}CHCl^2$ (1 Tl.), mit wasserfreiem Natriumacetat (2 Tln.) auf 180 bis 200° (Bad. Anilin- und Sodafabrik) oder durch gelindes Erwärmen von Benzylidenaceton: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO{-}CH^3$ (durch Einwirkung von Benzaldehyd auf Aceton bei Gegenwart von Natronlauge darstellbar) mit Natriumhypochloritlösung (Höchster Farbwerke) erhalten.

Eigenschaften. Die naturelle Zimtsäure (Storaxzimtsäure) kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, fast geruchlosen Nadeln, aus Alkohol in dicken, rhombischen Prismen. Sie schmilzt bei 134 bis 135° und siedet bei 300° unter teilweiser Zersetzung. Bei vorsichtigem Erhitzen läßt sie sich unzersetzt sublimieren und bei raschem Erhitzen auch fast unzersetzt destillieren. Bei wiederholter langsamer Destillation zerfällt die Zimtsäure vollständig in Styrol und Kohlensäureanhydrid. Mit den Wasserdämpfen ist sie ebenfalls flüchtig. In kaltem Wasser ist sie schwer löslich (1 : 3500), leicht löslich dagegen in kochendem Wasser und in Alkohol. 1 Tl. Zimtsäure löst

sich bei 15° in 4,5 Tln. absoluten Alkohols, 17 Tln. Chloroform und 110 Tln. Schwefelkohlenstoff. Durch Überführung in das Brucinsalz läßt sich die Storaxzimtsäure in α- (Schmelzp. 134 bis 135°) und β-Storaxzimtsäure (Schmelzp. 132 bis 133°) zerlegen (E. Erlenmeyer jun.).

Die synthetisch aus Benzaldehyd[1]) dargestellte Zimtsäure schmilzt bei 132 bis 133°; dieselbe unterscheidet sich auch in der Art, wie sie aus Äther kristallisiert, sowie in der Löslichkeit von der naturellen Zimtsäure. Die synthetische Zimtsäure ist ein einheitlich kristallisierendes Gemisch aus etwa gleichen Teilen α-Storaxzimtsäure und α-Heterozimtsäure: Schmelzp. 130 bis 131°. Die aus den über 271° siedenden Anteilen des aus synthetischer Zimtsäure dargestellten Äthyläthers durch Verseifung gewonnene β-Heterozimtsäure schmilzt bei 128°.

Die Storaxzimtsäuren und die Heterozimtsäuren lassen sich in einander überführen. Die Ursache ihrer Isomerie ist noch nicht aufgeklärt. Die naturelle Storaxzimtsäure wird meist von kleinen Mengen Heterozimtsäure begleitet (E. Erlenmeyer jun.).

Konzentrierte Schwefelsäure, leichter noch rauchende Schwefelsäure, verwandeln die Zimtsäure in Sulfozimtsäuren: $C^9H^7(SO^3H)O^2$. Beim Eintragen in kalte konzentrierte Salpetersäure geht sie in zwei isomere Nitroverbindungen: $C^9H^7(NO^2)O^2$, die Ortho-Nitrozimtsäure (Schmelzp. 240°) und die Para-Nitrozimtsäure (Schmelzp. 286°) über, welche bei der Oxydation Ortho- und Para-Nitrobenzoesäure liefern (s. auch Indigblau). Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure gehen die Nitrozimtsäuren in Amidozimtsäuren: $C^9H^7(NH^2)O^2$, über, von denen die Orthoverbindung bei 158°, die Paraverbindung bei 176° schmilzt. Durch Kochen der entsprechenden Diazoverbindungen mit Halogenwasserstoffsäuren (s. S. 1057) entstehen die korrespondierenden Halogensubstitutionsprodukte der Zimtsäure; 1, 2-Jodzimtsäure: $C^9H^7JO^2$, schmilzt bei 213°, 1, 4-Jodzimtsäure bei 255°. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff addiert sich die Zimtsäure zu β-Chlor-, β-Brom- und β-Jodhydrozimtsäure: $C^6H^5.CHCl—CH^2—CO.OH$, $C^6H^5.CHBr—CH^2—CO.OH$ und $C^6H^5.CHJ—CH^2—CO.OH$ (Schmelzp. 126°, 137° und 120°); mit unterchloriger Säure zu Phenyl-α-Chlormilchsäure: $C^6H^5.CH(OH)—CH<^{Cl}_{CO.OH}$, welche mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Tafeln kristallisiert; Schmelzp. 104° (wasserfrei). In ähnlicher Weise erzeugt dampfförmiges Brom Dibromzimtsäure: $C^6H^5.CHBr—CHBr—CO.OH$ (Zimtsäuredibromid), die in farblosen, gegen 196° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Durch Überführung in das Strychninsalz kann die Dibromzimtsäure in eine rechts- und eine linksdrehende Form gespalten werden. Wird der Äthyläther des Zimtsäuredibromids mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so entsteht Phenylpropiolsäure: $C^6H^5.C\equiv C—CO.OH$, welche bei 136 bis 137° schmilzt. Eine Lösung des phenylpropiolsauren Natriums von 25 Proz. ist als **Thermiol** arzneilich empfohlen.

Oxydierende Agenzien, wie Chromsäure, Kaliumpermanganat, heiße, verdünnte Salpetersäure, führen die Zimtsäure bei vorsichtiger Einwirkung zunächst in Phenylglycerinsäure: $C^6H^5.CH.OH—CH.OH—CO.OH$, alsdann in Benzaldehyd und bei weiterer Einwirkung in Benzoesäure über:

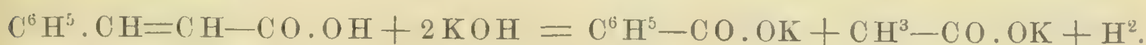


$$C^6H^5.CH=CH—CO.OH + 4O = C^6H^5.CH:O + 2CO^2 + H^2O.$$

[1]) Nach E. Erlenmeyer jun. läßt sich der Benzaldehyd in zwei verschiedene flüchtige Bestandteile zerlegen, von denen der flüchtigere Anteil bei der Perkinschen Zimtsäuresynthese (s. oben) Storaxzimtsäure, der höchst siedende Anteil dagegen Heterozimtsäure liefert.

Die Phenylglycerinsäure ist inaktiv in zwei Formen, vom Schmelzp. 121° und 141° bekannt. Die bei 121° schmelzende Phenylglycerinsäure kann durch das Strychninsalz in d- und l-Phenylglycerinsäure: Schmelzp. 166 bis 167°, gespalten werden.

Naszierender Wasserstoff (Natriumamalgam) erzeugt Hydrozimtsäure (s. S. 1162). Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Zimtsäure in Benzoesäure und Essigsäure:



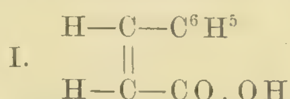
$$C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH + 2KOH = C^6H^5{-}CO.OK + CH^3{-}CO.OK + H^2.$$

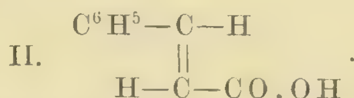
Mit überschüssigem Ätzkalk oder mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt sie in Styrol und Kohlensäureanhydrid:



$$C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH = C^6H^5.CH{=}CH^2 + CO^2.$$

Der Theorie nach (s. S. 61) existiert die Zimtsäure in zwei stereoisomeren Formen: Cis: I. und Trans: II.





Von diesen beiden Formeln kommt der naturellen Zimtsäure (Storaxzimtsäure) wahrscheinlich die Konfiguration II. zu, wogegen I. der Iso- oder Allozimtsäure (s. unten) entspricht.

Anwendung. Die Zimtsäure findet arzneiliche Anwendung; sie diente zeitweilig auch als Ausgangsmaterial zur Darstellung des künstlichen Indigblaus (s. dort).

Die Zimtsäure ist eine einbasische Säure. Ihre Salze — Cinnamylate — haben eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Benzoesäure. Die Cinnamylate der Alkalimetalle sind in Wasser leicht löslich, die der alkalischen Erdmetalle schwer löslich und die der Schwermetalle schwer oder unlöslich. Die in Wasser löslichen zimtsauren Salze werden durch Eisenchlorid gelb gefällt.

Wismutcinnamylat: $(C^9H^7O^2)^3Bi$, Bi^2O^3 (?), **Hetoform,** soll als weißes, in Wasser unlösliches Pulver bei der Einwirkung von neutralem Wismutnitrat auf Natriumcinnamylat erhalten werden. Natriumcinnamylat: $C^9H^7NaO^2$, **Hetol,** bildet leicht lösliche Krusten oder Nadeln; Ammoniumcinnamylat: $C^9H^7(NH^4)O^2$, kristallisiert in Blättchen, die leicht NH^3 abgeben; Calciumcinnamylat: $(C^9H^7O^2)^2Ca + 3H^2O$, scheidet sich in glänzenden Nadeln ab, die sich in 608 Tln. Wasser von 17,5° lösen. Magnesiumcinnamylat: $(C^9H^7O^2)^2Mg + 3H^2O$, bildet schwer lösliche Nadeln.

Die Äther der Zimtsäure lassen sich ebenso wie die der Benzoesäure und anderer einbasischer Säuren (s. S. 656) darstellen. Der Zimtsäure-Methyläther: $C^9H^7O^2{-}CH^3$, schmilzt bei 36° und siedet bei 259°. Der Zimtsäure-Äthyläther: $C^9H^7O^2{-}C^2H^5$, ist ein bei 271° siedendes Öl.

Der Zimtsäure-Benzyläther: $C^9H^7O^2{-}C^7H^7$ (Cinnameïn), ist im Peru- und Tolubalsam und in kleiner Menge auch im Storax und in der Sumatrabenzoe enthalten (s. S. 1211). Künstlich wird er erhalten durch Erhitzen von zimtsaurem Natrium mit Benzylchlorid. Er bildet glänzende, aromatisch riechende, bei 39° schmelzende Prismen.

Der Zimtsäure-Zimtäther: $C^9H^7O^2{-}C^9H^9$ (Styracin, zimtsaures Styryl), findet sich im Storax und im Perubalsam. Er wird erhalten durch Digestion von Storax mit verdünnter Natronlauge bei 20 bis 30°, bis das zurückbleibende Styracin farblos geworden ist. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es alsdann aus heißem Alkohol oder aus ätherhaltigem Alkohol umkristallisiert. Das Styracin kristallisiert in feinen, büschelförmig vereinigten, bei 44° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in

Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Zimtsäure und Zimtalkohol. Mit Chromsäure oder Salpetersäure behandelt, liefert es Benzaldehyd und Benzoesäure.

Über Styracol s. S. 1106.

Zimtsäure-Metakresoläther: $C^9H^7O^2.C^7H^7$, **Hetokresol,** bildet farblose, bei 65° schmelzende Kristalle, die in Wasser unlöslich sind. Zimtsäure-Trijodmetakresoläther: $C^9H^7O^2.C^7H^4J^3$, bildet farblose, bei 135° schmelzende Nadeln, die schwer in Alkohol löslich sind; durch Erhitzen von Zimtsäure und Trijodkresol in Benzollösung mit $POCl^3$ darstellbar. Zimtsäure-Chlorkresoläther: $C^9H^7O^2.C^7H^6Cl$, schmilzt bei 93°; Ortho-Jodzimtsäure-Metakresoläther: $C^9H^6JO^2.C^7H^7$, bei 74°; Para-Jodzimtsäure-Metakresoläther: $C^9H^6JO^2.C^7H^7$, bei 85°. Von Kalle u. Co. als Antiseptica empfohlen.

Isozimtsäure: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$, kommt in geringer Menge im Storax, in größerer Menge in den Spaltungsprodukten der Cocanebenalkaloide vor (C. Liebermann). Aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze wird sie durch Säuren als Öl abgeschieden. Von der Zimtsäure kann sie durch die verschiedene Löslichkeit in Petroleumäther (100 Tle. Petroleumäther lösen 0,095 Tle. Zimtsäure und 17 Tle. Isozimtsäure) getrennt werden. Die Isozimtsäure bildet farblose, glänzende, bei 57° schmelzende Nadeln. Sie siedet bei 265° und geht dabei in Zimtsäure über. Das gleiche ist der Fall im Sonnenlicht, beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 150° und darauffolgendes Verdünnen mit Wasser, sowie beim Erwärmen mit Jod und Schwefelkohlenstoff.

Allozimtsäure: $C^6H^5.CH{=}CH{-}CO.OH$, findet sich neben Isozimtsäure und Zimtsäure in den Spaltungsprodukten der Cocanebenalkaloide (C. Liebermann). Sie bildet farblose, bei 68° schmelzende Nadeln, die in Ligroin schwerer löslich sind als die der Isozimtsäure. Die Allozimtsäure geht unter den gleichen Bedingungen in Zimtsäure über, wie die Isozimtsäure. Durch $KMnO^4$ werden Iso- und Allozimtsäure in Benzaldehyd verwandelt.

Nach A. Michael, E. Erlenmeyer sen. und E. Biilmann existieren auch Zimtsäuren vom Schmelzp. 36 und 46°, welche sich in die Iso- und Allozimtsäure verwandeln lassen.

Truxillsäuren: $(C^9H^8O^2)^2$, Dizimtsäuren, kommen besonders in den Spaltungsprodukten der Alkaloide der Cocavarietät „Truxillo" vor. Durch Destillation gehen dieselben in Zimtsäure über. Nach ihren Schmelzpunkten und ihren Eigenschaften werden sie als α- (Schmelzp. 274°), β- (Schmelzp. 206°), γ- und δ-Truxillsäuren unterschieden (C. Liebermann).

Isomer mit der Zimtsäure sind ferner die Atropasäure und die Isoatropasäuren.

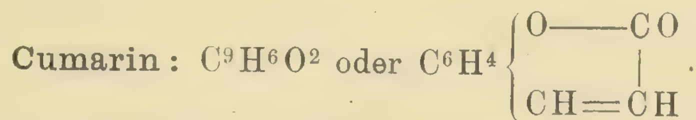
Atropasäure: $C^9H^8O^2$ oder $C^6H^5.C{<}^{CH^2}_{CO.OH}$, α-Phenyl-Acrylsäure, entsteht bei längerem Kochen der Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1188) oder auch des Atropins, des Hyoscyamins und Scopolamins mit Barythydratlösung. Synthetisch wird die Atropasäure erhalten, indem man zunächst auf Acetophenondichlorid: $C^6H^5{-}CCl^2{-}CH^3$, Cyankalium in verdünnt alkoholischer Lösung einwirken läßt, das Reaktionsprodukt dann mit Barythydrat kocht und die Lösung hierauf mit Salzsäure ansäuert. Die hierdurch erhaltene Äthyl-Atrolactinsäure: $C^6H^5.C\begin{matrix}\diagup CH^3\\ {-}O.C^2H^5\\ \diagdown CO.OH\end{matrix}$, wird schließlich mit Salzsäure gekocht (Ladenburg). Auch durch Kochen von Atrolactinsäure (siehe

S. 1189) mit Salzsäure oder mit Barytwasser wird Atropasäure gebildet. Die Atropasäure bildet glänzende, blätterige oder tafelförmige, in kaltem Wasser schwer lösliche (1 : 700 bis 800), bei 106,5° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Kristalle. Die Dämpfe der Atropasäure zeigen einen an Spiräablüten erinnernden Geruch; dieselben reizen zum Husten. Mit Chromsäure oxydiert, liefert sie Benzoesäure; mit Kalihydrat geschmolzen, Ameisensäure und Phenylessigsäure (s. S. 1161); mit naszierendem Wasserstoff behandelt, Hydroatropasäure (s. S. 1162). Wird die Atropasäure auf 140 bis 150° erhitzt oder mit wenig Wasser längere Zeit gekocht, so geht sie in ein Gemisch der mit ihr polymeren α-Isoatropasäure (Schmelzp. 237 bis 237,5°) und β-Isoatropasäure (Schmelzp. 206°) über. Die Isoatropasäure wird neben geringen Mengen von Atropasäure auch gebildet beim Kochen von Tropasäure, von Atropin oder Hyoscyamin mit starker Salzsäure.

Als Oxyzimtsäuren: $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH{=}CH-CO.OH\end{cases}$, sind aufzufassen die Cumarsäure, die Meta-Cumarsäure und die Para-Cumarsäure.

Cumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Ortho-Oxyzimtsäure), findet sich nach Zwenger neben Melilotsäure im Steinklee (*Melilotus officinalis*) und in den Fahamblättern (*Angrecum fragrans*). Sie entsteht beim Kochen ihres Anhydrids, des Cumarins, mit starker Kalilauge oder besser mit Natriumäthylat, sowie bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Salicylsäurealdehyd und Natriumacetat. Sie bildet farblose, bitter schmeckende, bei 202° schmelzende Nadeln, welche in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Äther schwer löslich, in Chloroform und in Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Bei 207° spaltet die Cumarsäure CO^2 ab und liefert eine glasartige Masse: Vinyl-Phenol: $C^6H^4(OH)C^2H^3$ (?). Cumarin wird hierbei nicht gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Cumarsäure Salicylsäure und Essigsäure. Die wässerige Lösung ihrer Alkalisalze zeigt schöne Fluoreszenz. Natriumamalgam führt sie in Melilotsäure (s. S. 1188), rauchende Bromwasserstoffsäure in Cumarin über.

Wird Cumarin mit verdünnter Kalilauge gekocht, so entsteht das Kaliumsalz der mit der Cumarsäure isomeren Cumarinsäure. Letztere ist nur in ihren Salzen und Äthern bekannt. Aus der wässerigen Lösung ihrer Salze scheiden Säuren Cumarin ab. Die Cumarsäure dürfte als Trans-, die Cumarinsäure als Cis-Ortho-Oxyzimtsäure anzusehen sein (s. S. 1213).

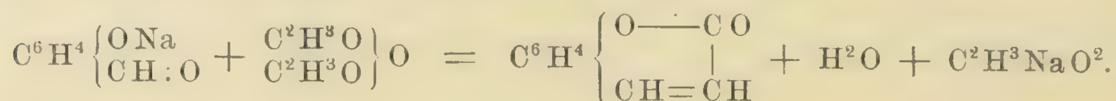


Cumarin: $C^9H^6O^2$ oder $C^6H^4\begin{cases}O\text{———}CO\\\quad\quad\;|\\CH{=}CH\end{cases}$.

(Cumarsäureanhydrid, Tonkabohnencampher.)

Das Cumarin findet sich in den Tonkabohnen (nach Boullay und Boutron 1,5 Proz.), im Waldmeister (Kossmann), in *Galium triflorum*, in *Adiantum pedatum* usw., in den Früchten von *Phoenix dactylifera* (Kletzinski), im Lavendelöl (Schimmel & Co.), an der Oberfläche der Früchte von *Myroxylon Pereirae* (Tschirch, Germann), in den jungen Blättern von *Achlys triphylla* (Bradley), in *Anthoxanthum odoratum* (Bleibtreu), *Cinna arundinacea*, *Hierochloa alpina* und *australis*, *Milium effusum*, in *Angrecum fragrans* (Gobley), *Orchis fusca* (Bley) und anderen Orchideen, in *Herniaria glabra*, in *Ruta graveolens* (Zwenger), in den Melilotusarten (Fontana, Guillemetto), in der Rinde und in den Blättern von *Alyxia stellata* (Boorsma), in Liatrisarten, im Weichselholz (*Prunus mahaleb*), in der Wurzel von *Vitis sessilifolia* und in anderen Pflanzen (Lojander u. a.).

In einem Teil dieser Pflanzen dürfte das Cumarin nicht präexistierend vorkommen, sondern erst beim Trocknen, infolge Zersetzung glycosidartiger Verbindungen durch Enzyme oder Pflanzensäuren, gebildet werden. Künstlich wird es erhalten durch Kochen von Salicylaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid oder durch Erhitzen von Essigsäureanhydrid mit der Natriumverbindung des Salicylsäurealdehyds (Perkin):



$$C^6H^4\begin{cases}ONa\\CH:O\end{cases} + \begin{matrix}C^2H^3O\\C^2H^3O\end{matrix}\Big\}O = C^6H^4\begin{cases}O\text{——}CO\\ \quad\quad\;|\\CH{=}CH\end{cases} + H^2O + C^2H^3NaO^2.$$

In geringer Menge entsteht Cumarin auch beim Erhitzen von Phenol und Äpfelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure (Pechmann).

Zur Darstellung des naturellen Cumarins kocht man zerkleinerte Tonkabohnen mit 80proz. Alkohol aus, destilliert von dem Filtrat einen Teil des Alkohols ab, versetzt den Rückstand mit dem vierfachen Volum kochenden Wassers, filtriert abermals und läßt zur Kristallisation erkalten (Wöhler).

Behufs Gewinnung von synthetischem Cumarin erhitzt man ein Gemisch aus 3 Tln. Salicylaldehyd, 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 4 Tln. wasserfreien Natriumacetats einige Stunden am Rückflußkühler bis zum schwachen Sieden und vermischt die beim Erkalten kristallinisch erstarrende Masse mit Wasser. Das hierdurch ausgeschiedene, aus einem Gemisch von Cumarin und Acetyl-ortho-Cumarsäure: $C^6H^4{<}^{CH=CH-CO.OH}_{O.C^2H^3O}$, bestehende Öl werde alsdann der Destillation unterworfen, wodurch letztere Säure in Cumarin und Essigsäure gespalten wird (Tiemann, Herzfeld). Auch durch Erhitzen von 61 Tln. Salicylaldehyd mit 102 Tln. Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 180° wird Cumarin gebildet (Reychler).

Das Cumarin bildet farblose, glänzende, bei 67° schmelzende Prismen von angenehmem Geruch. Es siedet unzersetzt bei 291°. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig (1 : 400), mehr dagegen in heißem (1 : 45). In Alkohol (1 : 7,5) und in Äther ist es leicht löslich. In wässeriger Lösung erzeugt Natriumamalgam Cumarsäure und Melilotsäure, in alkoholischer Lösung dagegen die zweibasische, in Nadeln, welche in kaltem Wasser schwer löslich sind, kristallisierende Hydrocumarinsäure: $C^{18}H^{18}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Salicylsäure und Essigsäure.

Mit Brom verbindet sich das Cumarin zu dem bei 105° schmelzenden Cumarindibromid: $C^9H^6Br^2O^2$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres in Cumarilsäure: $C^6H^4{<}^{CH}_{O}{>}C-CO.OH$, über; farblose, bei 190° schmelzende Nadeln. Wird die Cumarilsäure mit Ätzkalk destilliert, so resultiert das flüssige, bei 169° siedende, im Steinkohlenteer vorkommende Cumaron: $C^6H^4{<}^{CH}_{O}{>}CH$.

Methylcumarin: $C^9H^5(CH^3)O^2$, ist dem Cumarin sehr ähnlich. Es schmilzt bei 90°. Darstellbar aus Salicylaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natrium. Dimethylcumarin: $C^9H^4(CH^3)^2O^2$, aus Para-Kresol und Acetessigäther darstellbar, schmilzt bei 148°. Äthylcumarin: $C^9H^5(C^2H^5)O^2$, aus Salicylaldehyd, Buttersäureanhydrid und buttersaurem Natrium darstellbar, schmilzt bei 70,5°.

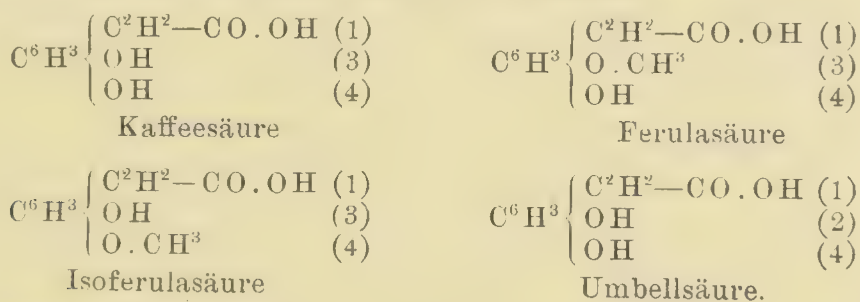
Melilotsaures Cumarin: $C^9H^6O^2.C^9H^{10}O^3$, findet sich in *Melilotus officinalis* (Zwenger, Bodenbender). Tafelförmige, in Wasser wenig lösliche, bei 128° schmelzende Kristalle, welche durch Ammoniak in ihre Komponenten zerfallen.

Meta-Cumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Meta-Oxyzimtsäure), wird durch Erhitzen von Meta-Oxybenzaldehyd, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid erhalten. Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 191° schmelzende Prismen.

Para-Cumarsäure: $C^9H^8O^3$ (Para-Oxyzimtsäure), findet sich in dem Überwallungsharz von *Picea vulgaris* (M. Bamberger), sowie in dem Acaroidharze (M. Bamberger, Hildebrandt). Sie wird erhalten als Spaltungsprodukt des Naringenins (s. dort), sowie durch zweistündiges Kochen von Aloe mit verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. Aloe, 2 Tln. Wasser, 0,16 Tln. H^2SO^4) und Ausschütteln der geklärten Lösung mit Äther (Hlasiwetz). Auch beim Erhitzen von Para-Oxybenzaldehyd, Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat entsteht Para-Cumarsäure. Sie bildet farblose, bei 206° schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser lösen.

Der Äthyläther der Methyl-Para-Cumarsäure: $C^9H^6(CH^3)O^3 . C^2H^5$, scheint in dem Wurzelstock von *Hedychium spicatum*, einer auf dem Himalaya wachsenden Scitaminee, vorzukommen (Thresh). Farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 171° schmelzende Nadeln.

Als Dioxyzimtsäuren: $C^6H^3(OH)^2 . CH{=}CH{-}CO.OH$, sind aufzufassen die Kaffeesäure und die Umbellsäure:



Kaffeesäure: $C^9H^8O^4$, findet sich in *Cinchona cuprea* (G. Körner), in dem Überwallungsharz von *Picea vulgaris* (M. Bamberger), und in *Conium maculatum* (A. W. Hofmann). Sie entsteht beim Kochen von Chlorogensäure und von alkoholischem Kaffeeextrakt mit Kalilauge (A), sowie beim Kochen von Hesperetinsäure (s. unten) mit Salzsäure. Aus der erzielten alkalischen Lösung (A) wird sie durch Mineralsäuren gefällt. Künstlich wird sie erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Protocatechusäurealdehyd, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat, und Zerlegen der zunächst entstehenden Acetylverbindung durch Kochen mit Kalilauge. Sie bildet gelbliche, in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 213° schmelzende Blättchen. Eisenchlorid färbt ihre wässerige Lösung grün; nach Zusatz von Soda dunkelrot. Natriumamalgam erzeugt die in Wasser leicht lösliche, die gleichen Reaktionen liefernde Hydrokaffeesäure: $C^9H^{10}O^4$. Die Hydrokaffeesäure kommt in kleiner Menge vor in den Blättern des wilden Weins (Reinke) und in den herbstlich gelben Rübenblättern (v. Lippmann).

Ferulasäure: $C^9H^7(CH^3)O^4$ (Methylkaffeesäure), ist in der *Asa foetida* (Hlasiwetz, Barth), in dem Überwallungsharz von *Pinus laricio* (M. Bamberger) und im Umbelliferen-Opopanax (Knitl) enthalten. Sie wird dargestellt durch Fällen der alkoholischen Asa-foetidalösung durch Bleizucker, Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Zersetzen desselben mit verdünnter Schwefelsäure. Künstlich wird sie aus Vanillin, entsprechend der Kaffeesäure aus Para-Oxybenzaldehyd, dargestellt. Sie kristallisiert in farblosen, glänzenden, bei 168,5° schmelzenden Nadeln, die in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich sind. Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung gelbbraun. Bei der Oxydation liefert die Ferulasäure Vanillin.

Isoferulasäure: $C^9H^7(CH^3)O^4$ (Hesperetinsäure), entsteht durch Erwärmen gleicher Moleküle Kaffeesäure, KOH und CH^3J, sowie durch Spaltung des Hesperetins (s. dort). Dünne, bei 228° schmelzende Nadeln. Bei der Oxydation liefert die Isoferulasäure Isovanillin.

Umbellsäure: $C^9H^8O^4$, entsteht aus ihrem Anhydrid, dem Umbelliferon, durch Erwärmen mit Kalilauge auf 60 bis 70° und Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit einer Säure. Gelbliches Pulver, welches sich bei 240° zersetzt.

Umbelliferon: $C^9H^6O^3$ (Oxycumarin), findet sich frei und gebunden in dem Galbanum und dem Sagapen, sowie in der Sumbulwurzel (Knitl). Es wird gebildet bei der trockenen Destillation vieler Umbelliferenharze (Sommer), namentlich des Galbanums, sowie des trockenen alkoholischen Extraktes von *Daphne Mezereum* (Zwenger). Zur Darstellung desselben unterwirft man das eingedampfte alkoholische Galbanumextrakt der trockenen Destillation und reinigt das erstarrte Destillat durch Umkristallisation aus kochendem Wasser. Synthetisch wird es durch Erhitzen eines Gemisches aus 1 Tl. Resorcin, 1 Tl. Äpfelsäure und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure bis zum beginnenden Aufschäumen erhalten (Pechmann). Auch beim Erhitzen von Ferulasäure mit Resorcin und Schwefelsäure von 55 Proz. wird Umbelliferon, neben Guajacol, gebildet (Tschirch, Polasek). Das Umbelliferon bildet farblose, bei 225° schmelzende rhombische Prismen, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Es sublimiert ohne Zersetzung. Seine wässerige Lösung zeigt schön blaue Fluoreszenz, namentlich auf Zusatz von wenig Alkali. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Resorcin; mit naszierendem Wasserstoff behandelt, die in farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln kristallisierende Hydroumbellsäure: $C^9H^{10}O^4$. Das Umbelliferon steht zu der Umbellsäure in derselben Beziehung wie das Cumarin zur Cumarsäure.

Als Methyl-Umbelliferon: $C^9H^5(CH^3)O^3$, ist das Herniarin (siehe dort) zu betrachten.

Beim Erhitzen von Hydrochinon bzw. von Brenzcatechin mit Äpfelsäure und Schwefelsäure entstehen zwei weitere Oxycumarine: $C^9H^6O^3$, vom Schmelzp. 249° und 283°.

Als Dioxycumarine: $C^9H^6O^4$, sind das Äsculetin und das Daphnetin aufzufassen (s. dort).

q) Verbindungen der Indigogruppe.

Als Verbindungen der Indigogruppe faßt man eine beträchtliche Zahl aromatischer Verbindungen zusammen, welche als Abkömmlinge des Indigotins oder Indigblaus: $C^{16}H^{10}N^2O^2$, des wesentlichen Bestandteils des käuflichen Indigos, aufzufassen sind.

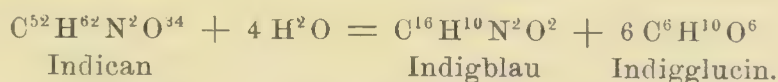
Indigo.

Indicum.

Geschichtliches. Der Indigo war bereits im Altertum bekannt, wurde jedoch von den Griechen und Römern weniger zum Färben als in der Malerei und zu arzneilichen Zwecken verwendet. Als Farbstoff findet der Indigo in Europa seit dem Anfang des 16. Jahrh. Verwendung. Durch die Einführung desselben aus Ostindien wurde der Gebrauch des Waids (*Isatis tinctoria*) in der Färberei verdrängt. Auf synthetischem Wege wurde Indigblau, allerdings nur in sehr geringer Menge, zuerst von Engler und

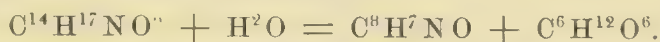
Emmerling i. J. 1870 durch Reduktion von Ortho-Nitroacetophenon erhalten. Die Konstitution des Indigblaus wurde besonders durch A. Baeyer und seine Schüler (1880 bis 1882) aufgeklärt und durch glatte, technisch verwendbare synthetische Darstellungsmethoden gestützt.

Der im Handel vorkommende blaue Farbstoff Indigo wird als naturelles Produkt aus dem Saft verschiedener, fast ausschließlich in subtropischen und tropischen Gegenden heimischer Pflanzen gewonnen (Ost- und Westindien, Süd- und Mittelamerika, Ägypten usw.). Die wichtigsten derselben gehören zu der Familie der Papilionaceen, wie z. B. *Indigofera tinctoria, I. anil, I. argentea, I. disperma* und andere; jedoch liefern auch einige Pflanzen anderer Familien Indigo, wie z. B. *Nerium tinctorium, Polygonum tinctorium, Isatis tinctoria*, die Blüten mancher Orchideen: *Phajus, Limodorum, Calanthe, Bectia*, ferner *Baptisia, Galega, Polygala tinctoria*, einige Asclepiadeen, Apocynaceen, Acanthaceen, Bignoniaceen usw. Der Indigofarbstoff findet sich im Saft jener Pflanzen nicht fertig gebildet vor, sondern bildet sich erst durch Zersetzung des in denselben enthaltenen Glycosides Indican. Letztere Verbindung, welche jenen Pflanzen durch kalten Alkohol entzogen werden kann, soll nach E. Schunck einen braunen, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen, bitter schmeckenden Sirup bilden, der durch Kochen mit verdünnten Säuren oder durch Einwirkung von Fermenten in Zucker (Indigglucin) und Indigblau gespalten wird:



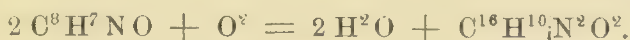
$$\underset{\text{Indican}}{C^{52}H^{62}N^2O^{34}} + 4\,H^2O = \underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + \underset{\text{Indigglucin.}}{6\,C^6H^{10}O^6}$$

Nach den neueren Untersuchungen von Perkin, Marchlewski, Hoogewerff u. a. ist das Indican als Indoxylglycosid: $C^{14}H^{17}NO^6 + 3\,H^2O$, anzusehen. Dasselbe bildet prismatische, bitter schmeckende Kristalle, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Linksdrehend. Dasselbe wird durch Säuren und durch Fermente zunächst in Indoxyl: C^8H^7NO (s. S. 1224), und Traubenzucker gespalten:



$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^8H^7NO + C^6H^{12}O^6.$$

Das hierbei gebildete Indoxyl geht alsdann durch Oxydation in Indigblau über:



$$2\,C^8H^7NO + O^2 = 2\,H^2O + C^{16}H^{10}N^2O^2.$$

Das Indican schmilzt wasserhaltig bei 51°, wasserfrei bei 100 bis 102°; aus Benzol-Alkohol kristallisiert, soll es nach Perkin bei 176 bis 178° schmelzen.

Isatis tinctoria, welche Indigo liefert, soll kein Indican, sondern ein anderes Glycosid, das Isatan, enthalten. Auch viele andere Pflanzen, welche sich beim Trocknen blau färben, enthalten kein Indican; in den meisten Fällen dürfte hier die Blaufärbung auf andere Stoffe als auf Indigo zurückzuführen sein. Zu letzteren Pflanzen zählen die Mercurialis-, Melampyrum-, Monotropa-, Thevetia-, Fraxinus-, Vitex-, Lantanaarten usw.

Darstellung. Zur Gewinnung des käuflichen Indigos übergießt man die zur Blütezeit gesammelten Indigopflanzen in gemauerten Zisternen mit Wasser und überläßt dieselben der Gärung, die bei 30° sich unter lebhafter Kohlensäureentwickelung innerhalb von 12 bis 15 Stunden vollzieht. Nach beendeter Gärung läßt man die klare, grünlichgelbe Flüssigkeit in eine zweite Zisterne fließen und bringt sie durch Schlagen und Rühren mit hölzernen Schaufeln möglichst mit Luft in Berührung. Hierdurch scheidet sich der Indigo alsbald in blauen Flocken ab, welche nach dem Absetzen gesammelt, abgepreßt und dann getrocknet werden.

Eigenschaften. Der gute käufliche Indigo bildet dichte, zerreibliche' tief blaue Massen, welche auf der Bruchfläche ein rein blaues, mattes, feinerdiges Aussehen zeigen. Beim Reiben mit einem glatten Gegenstand oder mit dem Fingernagel nimmt er einen metallähnlichen, gold- bis kupferartigen Glanz an. Guter Indigo ist spezifisch leichter als Wasser, schwimmt daher auf demselben. Beim raschen Erhitzen in einem Reagierglase entwickelt er einen purpurfarbenen Dampf. Beim Einäschern liefert er eine lockere, rötlichweiße Asche.

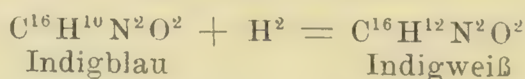
Außer dem Indigblau, dem färbenden Bestandteil (20 bis 90 Proz.), enthält der käufliche Indigo noch wechselnde Mengen anderer, von der Darstellung herstammender, bisweilen auch absichtlich zugesetzter, anorganischer und organischer Bestandteile. Außer hygroskopischem Wasser (3 bis 6 Proz.) und anorganischen Salzen (5 bis 10 Proz.) enthält der normale Indigo noch mehrere braune und rote Substanzen von zum Teil unbekannter Zusammensetzung, welche ihm durch Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln entzogen werden können. Hierzu gehört der durch verdünnte Säuren extrahierbare *Indigleim*, das in Alkalien lösliche *Indigbraun* und das in Alkohol lösliche, mit dem Indigblau isomere *Indigrot* (Indirubin).

Das aus Java-Indigo isolierte *Indiggelb* ist nach *Perkin* identisch mit *Kämpferol* (s. dort).

Über die Eigenschaften des reinen Indigblaus bzw. des Indigos und sein Verhalten gegen Agenzien siehe Indigblau.

Um den Indigo zum Färben zu benutzen, ist es erforderlich, denselben in den gelösten Zustand überzuführen. Dies geschieht entweder durch Überführung des in dem Indigo enthaltenen Indigblaus durch Reduktion in Indigweiß, welches in alkalischer Lösung von der Faser aufgenommen wird und sich bei der Berührung mit der Luft auf derselben als unlösliches Indigblau wieder niederschlägt — *Indigküpe* —, oder durch Überführung des Indigos mittelst rauchender Schwefelsäure in Sulfosäuren, welche in Wasser löslich sind, und als solche direkt von der Faser fixiert werden — *Sächsischblaufärberei* —.

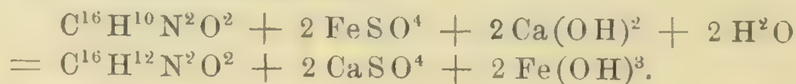
Je nach der Art des Reduktionsmittels, welches das Indigblau durch Zufuhr von Wasserstoff in Indigweiß verwandelt:



$$\underset{\text{Indigblau}}{C^{16}H^{10}N^2O^2} + H^2 = \underset{\text{Indigweiß}}{C^{16}H^{12}N^2O^2}$$

unterscheidet man verschiedene Arten von Indigküpen, wie z. B. die *Vitriolküpe*, die *Arsenküpe*, die *Waidküpe* usw.

Bei der *Vitriolküpe*, die in der Baumwollen- und Leinenfärberei, sowie im Zeugdruck besonders Verwendung findet, bringt man 1 Tl. gemahlenen Indigo mit dem Hydrat von 2 Tln. Ätzkalk, 2 Tln. Eisenvitriol und 200 bis 300 Tln. Wasser zusammen:



$$C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,FeSO^4 + 2\,Ca(OH)^2 + 2\,H^2O$$
$$= C^{16}H^{12}N^2O^2 + 2\,CaSO^4 + 2\,Fe(OH)^3.$$

Ist die Flüssigkeit entfärbt, so läßt man sie absetzen, taucht alsdann die zu färbenden Zeuge direkt in die klare, Indigweiß enthaltende Flüssigkeit ein oder mehrere Male ein und setzt hierauf die imprägnierten Stoffe behufs Rückverwandlung des Indigweiß in Indigblau:



$$C^{16}H^{12}N^2O^2 + O = H^2O + C^{16}H^{10}N^2O^2,$$

der Luft aus. An Stelle von Eisenvitriol wird auch fein verteiltes Eisen oder Zink als Reduktionsmittel angewendet.

Häufig druckt man auch auf die mit Traubenzuckerlösung imprägnierten Zeuge (Kattune) Indigo, der zuvor mit starker Natronlauge angeschlämmt

ist, auf und dämpft hierauf die Zeuge. Hierbei wird durch Reduktion Indigweiß gebildet, welches in die Zeugfaser eindringt und dann durch Oxydation an der Luft wieder in festhaftendes Indigblau übergeführt wird.

Bei der sogenannten Arsenküpe und der Zinnküpe benutzt man die reduzierende Wirkung einer Lösung von Arsentrisulfid bzw. von Zinnoxydulsalz in Kali- oder Natronlauge zur Lösung des Indigos. Bei der Zinkstaubküpe wird der Indigo durch ein Gemisch von Zinkstaub und Kalkmilch reduziert.

Bei der Waidküpe findet die Reduktion des Indigblaus durch Gärung (vielleicht Buttersäuregärung) der in dem Waid (*Isatis tinctoria*) enthaltenen Bestandteile statt. Zu diesem Zweck erwärmt man den Indigo (1 Tl.) mit der 13fachen Menge Waid, etwas Krapp, Kleie und Pottasche (je $^1/_2$ Tl.) und der 500fachen Menge Wasser zwei Stunden lang auf 80 bis 90°, fügt alsdann etwas Kalkmilch (aus $^1/_2$ Tl. CaO) zu und überläßt die Masse hierauf so lange der Gärung, bis Entfärbung eingetreten ist.

Auch das hydroschwefligsaure Natrium, sowie elektrolytische Reduktion wird zur Erzeugung von Indigweiß verwendet.

In der Sächsischblaufärberei findet besonders das Natriumsalz der Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}(SO^{3}H)^{2}$ (s. dort), Verwendung.

Die mit Indigo gefärbten Stoffe kennzeichnen sich durch die Beständigkeit des Indigblaus gegen Kalilauge und gegen Schwefelsäure. Beim Kochen mit mäßig konzentrierter Kalilauge, sowie beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure verändert sich ihre Farbe nicht. Zeuge, die mit Berlinerblau oder mit Kupfersalzen gefärbt sind, erleiden in beiden Fällen bezüglich der Farbe eine Veränderung.

Die Mehrzahl der Teerfarbstoffe läßt sich, wenigstens zum Teil, den Zeugen durch siedenden Alkohol entziehen. Indigo wird hierbei nicht gelöst. Auch siedendes Chloroform entzieht der Faser nur wenig Indigo, wohl aber siedender Eisessig. Campeche (s. auch dort) färbt kalten Eisessig rosenrot. Über die weitere Prüfung von Indigofärbungen s. W. Lenz, Zeitschrift für analytische Chemie 1887, S. 535 u. f.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Indigos ergibt sich zunächst durch das Äußere, die Beschaffenheit des Bruchs, das Verhalten beim Reiben mit einem harten Gegenstand und das spez. Gew. (Schwimmen auf Wasser s. oben). Die Menge des hygroskopischen Wassers — zu bestimmen durch Trocknen von 2 bis 3 g einer Durchschnittsprobe bei 100° — übersteige 5 bis 7 Proz. nicht. Die Aschenmenge betrage bei guten Indigosorten nicht mehr als 10 Proz. Im fein gepulverten Zustande lasse er sich in Wasser verteilen, ohne dabei einen sandigen oder erdigen Bodensatz zu liefern.

Mit schwach salzsäurehaltigem Wasser gekocht, liefere er ein Filtrat, welches nach dem Erkalten durch Jodlösung nicht gebläut wird: Stärke —. Beim Erwärmen des hierbei verbliebenen Indigorückstands mit verdünnter Kalilauge resultiere ein Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Salzsäure auf Zusatz von etwas Eisenchlorid keine Blaufärbung erleidet: Berlinerblau —.

Um einen weiteren Aufschluß über die Qualität des zu prüfenden Indigos zu erhalten, ist es erforderlich, vergleichende Färbeversuche von Wolle mit dem zu untersuchenden Indigo und mit reinem Indigo, nach Überführung in Sulfosäure (s. unten), anzustellen oder die Menge des darin enthaltenen Indigblaus mit der in notorisch guten Sorten enthaltenen als Sulfosäure kolorimetrisch zu vergleichen. Nachstehende Indigoproben können, in Ermangelung einfacher und zugleich exakter Prüfungsmethoden, hierzu weiter Verwendung finden:

1. Etwa 1 g fein gepulverten Indigos wägt man auf einem Uhrglase genau ab, trocknet bei 100° bis zum konstanten Gewicht, reibt dann den Farbstoff mit Wasser zu einer dünnen Paste an und spült dieselbe in einen $^1/_4$-Literkolben. Alsdann fügt man 3 g Zinkstaub und 6 g Ätznatron hinzu, füllt bis wenig über die Marke mit Wasser auf (das Volum verringert sich beim ein- bis zweistündigen Stehen etwas), verschließt den Kolben und schüttelt bisweilen bis zur Entfärbung um. Nach beendeter Reduktion hebt man 50 ccm der klaren Flüssigkeit ab, läßt dieselbe sich $^1/_4$ Stunde lang unter häufigem Umrühren an der Luft oxydieren, säuert dann mit Salzsäure an, sammelt das ausgeschiedene Indigblau auf einem gewogenen Filter, wäscht es sorgfältig mit Wasser aus und trocknet es bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Eine zu weit gehende Reduktion, die sich in der gelben Flüssigkeit durch das Auftreten rötlicher oder bräunlicher Streifen bemerkbar macht, ist jedoch zu vermeiden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen (Owen).

2. 0,5 bis 1,25 g des fein gepulverten Indigos werden in einem Mörser mit der gleichen Menge feinen Seesandes innig verrieben, das Gemisch wird dann allmählich unter sorgfältigem Umrühren in 20 ccm Schwefelsäure von 1,845 spez. Gew. (durch Mischen von reiner und rauchender Säure zu bereiten) eingetragen, der Mörser noch mit etwas Seesand nachgerieben und letzterer hierauf noch dem Schwefelsäuregemisch zugesetzt. Letzteres ist dann, gut bedeckt, eine Stunde lang auf 90 bis 95° zu erwärmen. Die hierdurch gebildete Indigosulfosäure ist nach dem Erkalten mit Wasser zu 1000 ccm zu verdünnen. Von der filtrierten Lösung werden hierauf 50 ccm abgemessen, diese Menge mit 50 ccm Wasser und 32 g Kochsalz versetzt und nach dem Auflösen des letzteren diese Flüssigkeit zwei Stunden lang zum Absetzen beiseite gestellt. Der ausgeschiedene Farbstoff wird alsdann abfiltriert, mit gesättigter Kochsalzlösung ausgewaschen und schließlich in heißem Wasser gelöst. Die so erzielte, etwa 300 ccm betragende Lösung wird nach dem Erkalten mit 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und in einer Porzellanschale mit Kaliumpermanganatlösung (0,5 : 1000) titriert. Während der Titration nimmt die Flüssigkeit zunächst eine grünliche Farbe an, die dann in ein lichtes Gelb übergeht. Die Titration ist unter fortwährendem Umrühren bis zum Eintritt der Gelbfärbung fortzusetzen.

Um den Wirkungswert der Kaliumpermanganatlösung zu ermitteln, führe man den gleichen Versuch, unter den gleichen Bedingungen, mit reinem, bei 100° getrocknetem Indigblau aus. Da von dem indigsulfosauren Natrium eine Spur in dem Kochsalz gelöst bleibt, so sind für die zur weiteren Bestimmung angewendeten 50 ccm obiger Lösung 0,0008 g Indigblau als Korrektur zuzuzählen (Rawson).

Auch durch Titration mit einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium von bekanntem Wirkungswert läßt sich der Gehalt obiger Lösung an Indigo ermitteln.

3. Nach Brylinski soll sich das Indigblau des Indigos durch Erschöpfung mit siedendem Eisessig im Soxhletschen Extraktionsapparate (s. Milch) leicht isolieren lassen. Sobald der Eisessig nicht mehr gefärbt abfließt, läßt man erkalten, fügt so viel Wasser zu, daß eine Essigsäure von 20 bis 30 Proz. resultiert, sammelt hierauf den ausgeschiedenen Indigo auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn nacheinander mit heißem Wasser, Alkohol und Äther aus und trocknet ihn schließlich bei 110°.

Indigolösung (*Solutio indigo*), wird bereitet durch Digestion (bei 40 bis 50°) von 1 Tl. guten, zerriebenen Indigos oder besser noch reinen Indig-

blaus mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure, Verdünnen der erzielten Lösung mit Wasser auf 100 Tle. und Filtrieren der durch Absetzenlassen geklärten Lösung durch Glaswolle oder Asbest. Der wirksame Bestandteil der Indigolösung ist die Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^{8}N^{2}O^{2}(SO^{3}H)^{2}$ (s. dort). Die Lösung von 1 Tl. Indigo in 4 Tln. rauchender Schwefelsäure führt auch den Namen Indigkomposition.

Indigblau: $C^{16}H^{10}N^{2}O^{2}$.

Indigotin.

Wie bereits S. 1218 erörtert, bildet das Indigblau (s. auch S. 1220) den wesentlichen Bestandteil des käuflichen Indigos; aus letzterem kann es durch Sublimation oder mittels der Indigküpe leicht rein erhalten werden.

Das Indigblau wird unter anderem gebildet bei vorsichtiger Oxydation der Indoxylschwefelsäure (Harnindican, s. dort); bei der Einwirkung von Ozon auf Indol (Nencki); bei der Reduktion von Isatinchlorid (entstehend bei der Einwirkung von PCl^{5} auf Isatin) mittels Zinkstaub oder Jodwasserstoff (Baeyer); beim Behandeln von Ortho-Nitrobenzaldehyd und Aceton mit verdünnter Natronlauge (Baeyer); beim Behandeln von Ortho-Nitrobenzylidenaceton: $C^{6}H^{4}(NO^{2})-CH=CH-CO-CH^{3}$ (durch Nitrierung des aus Benzaldehyd, Aceton und Natronlauge darstellbaren Benzylidenacetons zu erhalten) mit Natronlauge (Baeyer); durch Reduktion von Ortho-Nitroacetophenon: $C^{6}H^{4}.NO^{2}-CO-CH^{3}$, mit Zinkstaub und Natronkalk (Engler); durch Schmelzen von Bromacetanilid: $C^{6}H^{5}.NH.CO-CH^{2}Br$, mit Kalihydrat und Oxydation der wässerigen Lösung der Schmelze an der Luft (Flimm); durch Schmelzen von Phenylglycocoll (s. S. 1053) mit Kalihydrat; durch geeignete Umwandlung von Ortho-Nitrozimtsäure (s. unten) usw.

Darstellung. Kleine Mengen von Indigblau können gewonnen werden durch Sublimation von zerriebenem Indigo zwischen zwei, durch eine Scheibe porösen Papiers getrennten Uhrgläsern (im Sandbad). Der größte Teil des angewendeten Indigos erleidet jedoch hierbei eine Zersetzung. Vollständiger gelingt die Sublimation im luftverdünnten Raum.

Auf nassem Wege erhält man reines Indigblau, indem man 1 Tl. sehr fein gepulverten Indigos und ebensoviel Traubenzucker in einer 500 Tle. fassenden Flasche mit heißem Alkohol von 75 Proz. übergießt, dann $1\frac{1}{2}$ Tle. stärkster Natronlauge zufügt und endlich die Flasche mit heißem Weingeist bis zum Rande anfüllt. Unter zeitweiligem Umschwenken werde hierauf die Masse an einem warmen Ort so lange beiseite gestellt, bis vollständige Entfärbung des Indigos eingetreten ist; alsdann lasse man absetzen, ziehe die klare, rotgelbe Flüssigkeit mittels eines Hebers ab und setze sie der Einwirkung der Luft aus. Das Indigblau wird hierbei durch den Traubenzucker zu Indigweiß reduziert, das sich in der alkoholischen Natronlösung auflöst und bei Berührung mit der Luft wieder in Indigblau übergeht. Das in kleinen, glänzenden Nadeln ausgeschiedene Indigblau ist schließlich zu sammeln, nacheinander mit heißem Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser auszuwaschen und zu trocknen.

Im amorphen Zustande kann reines Indigblau auch leicht mittels der Vitriolküpe (s. S. 1220) gewonnen werden. Auch durch Auflösen von gepulvertem Indigo in siedendem Anilin und langsames Erkaltenlassen der filtrierten Flüssigkeit läßt sich reines Indigblau, und zwar in gut ausgebildeten Kristallen, erhalten.

Um Indigblau synthetisch aus Zimtsäure: $C^{9}H^{8}O^{2}$, darzustellen, führt man nach Baeyer letztere Säure zunächst durch Einwirkung von Sal-

petersäure in ein Gemisch von Ortho- und Para-Nitrozimtsäure: $C^9H^7(NO^2)O^2$, über (s. S. 1212), trennt dieselben voneinander durch die ungleiche Löslichkeit ihrer Äthyläther in Alkohol, verwandelt dann die Ortho-Nitrozimtsäure durch Eintragen in flüssiges Brom oder durch Einwirkung von Bromdampf in das in farblosen Nadeln kristallisierende Ortho-Nitrozimtsäuredibromid: $C^9H^7Br^2(NO^2)O^2$, und stellt hieraus aus letzterem Ortho-Nitrophenylpropiolsäure: $C^9H^5(NO^2)O^2$, dar, indem man das Dibromid in überschüssiger Natronlauge löst, die Lösung einige Zeit stehen läßt und aus dieser dann die Ortho-Nitrophenylpropiolsäure durch Zusatz einer Säure in farblosen Blättchen abscheidet. Um letztere Verbindung in Indigblau zu verwandeln, erwärmt man eine Lösung derselben in verdünnter Natronlauge, Sodalösung oder Barytwasser bis zum Kochen und fügt ein wenig Trauben- oder Milchzucker zu. Es entsteht hierdurch zunächst eine blaue Färbung und alsbald eine reichliche Abscheidung von feinen, blauen, aus Indigblau bestehenden Nadeln (40 Proz. der Propiolsäure):



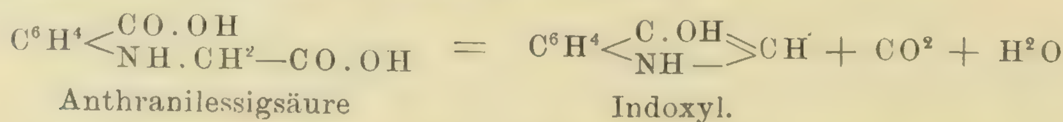
$$2\,C^9H^5(NO^2)O^2 = C^{16}H^{10}N^2O^2 + 2\,CO^2 + O^2.$$

In einer ähnlichen Weise läßt sich auch das Indigblau direkt auf der Faser erzeugen, indem man letztere mit einer Lösung von ortho-nitrophenylpropiolsaurem Natrium, Soda und Traubenzucker tränkt und nach dem Trocknen dämpft.

Die Ortho-Nitrozimtsäure: $C^9H^7(NO^2)O^2$, läßt sich auch in folgender Weise in Indigblau verwandeln: Durch Einwirkung von Chlor in alkalischer Lösung wird zunächst Nitrophenylchlormilchsäure: $C^9H^8Cl(NO^2)O^3$, erzeugt, diese durch Alkalien in Nitrophenyloxyacrylsäure: $C^9H^7(NO^2)O^3$, verwandelt und aus letzterer durch Erhitzen für sich oder Lösen in Eisessig Indigblau gebildet.

Die Zimtsäure findet gegenwärtig direkt keine Verwendung mehr zur technischen Indigosynthese. Die Bad. Anilin- und Sodafabrik, welche früher nach obigem Verfahren Indigo darstellte, bereitet denselben jetzt durch rasches Erhitzen eines Gemisches aus 1 Tl. Ortho-Amidobenzoesäure: $C^6H^4(NH^2)-CO.OH$ (Anthranilsäure), 2 Tln. Glycerin und 4 Tln. Kalihydrat auf 250 bis 300°, bis die Masse eine gelbrote oder braunrote Farbe angenommen hat. Das Reaktionsprodukt, welches Indigweiß enthält, wird dann in Wasser gelöst und aus dieser Lösung der Indigo durch Einblasen von Luft abgeschieden.

Die Anthranilsäure kann zur Indigosynthese auch zunächst durch Einwirkung von Monochloressigsäure in Anthranilessigsäure oder Phenylglycocollcarbonsäure übergeführt und letztere alsdann durch Schmelzen mit Kalihydrat in Indoxyl verwandelt werden:



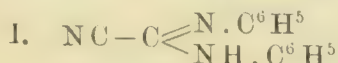
$$\underset{\text{Anthranilessigsäure}}{C^6H^4{<}{}^{CO.OH}_{NH.CH^2-CO.OH}} = \underset{\text{Indoxyl.}}{C^6H^4{<}{}^{C.OH}_{NH-}{>}CH} + CO^2 + H^2O$$

Das gebildete Indoxyl wird schließlich in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid zu Indigo oxydiert (s. S. 1219).

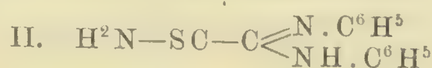
Die für obige Zwecke erforderliche Anthranilsäure wird aus Phtalimid (s. S. 1163) durch Einwirkung von Brom in alkalischer Lösung erhalten.

Auch durch Reduktion von Isatinanilid mit Schwefelammonium wird Indigo technisch dargestellt (Sandmeyer). Zur Darstellung des Isatinamids wird Diphenylthioharnstoff (s. S. 1058) zunächst durch Entschwefeln mit Bleiweiß in Carbodiphenylimid (s. S. 1058) verwandelt, dieses durch Addition von HCN in Hydrocyancarbodiphenylimid (I.) übergeführt und aus

letzterem durch Schwefelammonium ein Thioamid (II.) gewonnen, welches beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Isatinanilid (III.) liefert:



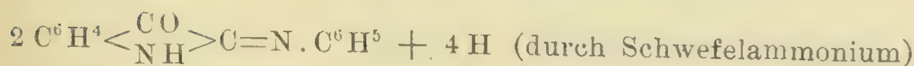
$$\text{I.}\quad NC-C\begin{smallmatrix}\leqslant N.C^6H^5\\ \diagdown NH.C^6H^5\end{smallmatrix}$$



$$\text{II.}\quad H^2N-SC-C\begin{smallmatrix}\leqslant N.C^6H^5\\ \diagdown NH.C^6H^5\end{smallmatrix}$$



$$\text{III.}\quad C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C=N.C^6H^5$$



$$2\,C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C=N.C^6H^5 + 4\,H \text{ (durch Schwefelammonium)}$$

Isatinanilid



$$= C^6H^4<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C=C<\begin{smallmatrix}CO\\ NH\end{smallmatrix}>C^6H^4 + 2\,C^6H^5.NH^2$$

Indigblau Anilin.

Als „Indigosalz" findet ferner die Natriumbisulfitverbindung des Ortho-Nitrophenylmilchsäureketons mit Erfolg technische Verwendung (Kalle u. Co.) Letzteres Salz wird unter Beimengung eines Alkali auf Gespinste aufgedruckt, und werden die bedruckten Stoffe dann gedämpft. Hierdurch schlägt sich dann Indigblau auf und in der Faser nieder. Das Ortho-Nitrophenylmilchsäureketon entsteht durch Kondensation von Ortho-Nitrobenzaldehyd mit Aceton bei Gegenwart von verdünnter Natronlauge:



$$C^6H^4<\begin{smallmatrix}CH:O\\ NO^2\end{smallmatrix} + CH^3-CO-CH^3 = C^6H^4<\begin{smallmatrix}CH(OH)-CH^2-CO-CH^3\\ NO^2\end{smallmatrix}.$$

Eigenschaften. Das sublimierte Indigblau bildet purpurfarbene, kupferglänzende, stark dichroitische, rhombische Kristalle; das auf nassem Wege dargestellte ist tief blau gefärbt, mit einem Stich ins Purpurrote. Durch Drücken oder Reiben nimmt es einen metallisch purpurroten Glanz an. Es ist geruch- und geschmacklos, sowie ohne Einwirkung auf Lackmus. In Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Äther ist es unlöslich. Kochender Alkohol löst Spuren davon, ebenso werden geringe Mengen gelöst beim Erhitzen mit Amylalkohol, Aceton, Terpentinöl, Ricinusöl, Wachs Paraffin, Petroleum. Etwas reichlicher löst es sich in Chloroform, am reichlichsten in siedendem Eisessig, Anilin, Nitrobenzol und Phenol. Bei etwa 300° verwandelt sich das Indigblau in einen purpurroten Dampf, der sich beim Abkühlen wieder zu kupferfarbenen Blättchen von Indigblau verdichtet. Die Dampfdichte des Indigblaus (gefunden 9,4) entspricht der Formel $C^{16}H^{10}N^2O^2$. Bei der trockenen Destillation resultieren, neben wenig unzersetzt sublimierendem Indigblau, Anilin, brenzliche Öle, Ammoniumcarbonat, Cyanammonium und viel zurückbleibende Kohle.

Konzentrierte Schwefelsäure und noch leichter rauchende Schwefelsäure lösen das Indigblau mit blauer Farbe, unter Bildung von Sulfosäuren (siehe dort), auf. Verdünnte Salpetersäure führt es in Isatin: $C^8H^5NO^2$, konzentrierte Salpetersäure, namentlich bei längerem Kochen, in Nitrosalicylsäure: $C^6H^3(NO^2)OH-CO.OH$ (Anilsäure, s. S. 1171), und Pikrinsäure: $C^6H^2(NO^2)^3.OH$, über. Oxydationsmittel verwandeln das Indigblau zunächst in Isatin, welches bei weiterer Einwirkung jedoch leicht Zersetzung erleidet.

Trockenes Indigblau wird von Chlor zwischen 0 und 100° nicht angegriffen. Im feuchten Zustande oder in Wasser suspendiert, wird es rasch zerstört unter Bildung von Chlorisatin, Dichlorisatin, Trichlorphenol, Trichloranilin usw. Brom wirkt in analoger Weise. Bei der Behandlung mit Salzsäure und Kaliumchlorat wird Indigblau ebenfalls rasch zerstört; in geringer Menge wird hierbei Chloranil: $C^6Cl^4O^2$ (Tetrachlorchinon), gebildet.

Durch verdünnte Kalilauge wird Indigblau, selbst bei längerem Kochen, kaum angegriffen; konzentrierte Kalilauge von 1,45 spez. Gew. löst es mit

brauner Farbe. Nach dem Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus letzterer Lösung an der Luft wieder Indigblau aus. Beim Kochen mit Kalilauge und Braunstein, sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Ortho-Amidobenzoesäure: $C^6H^4(NH^2)-CO.OH$ (Anthranilsäure, s. S. 1148); bei der Destillation mit Kalihydrat wird Anilin: $C^6H^5.NH^2$, gebildet.

Alkalische Hydroxylaminlösung führt das Indigblau in Indigooxim: $C^{16}H^{11}N^3O^2$, über; braunviolette, kupferglänzende, bei 205° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in Alkohol und Äther sind.

Reduzierende Agenzien führen das Indigblau in Indigweiß über.

Indigsulfosäuren. Bei der Digestion von Indigblau oder von Indigo mit konzentrierter oder schwach rauchender Schwefelsäure entstehen zwei Indigsulfosäuren: die Indigmonosulfosäure oder Phönicinschwefelsäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$, und die Indigdisulfosäure oder Indigblauschwefelsäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$.

Wird Indigblau längere Zeit mit rauchender Schwefelsäure erwärmt, so wird Indigtrisulfosäure: $C^{16}H^7N^2O^2(SO^3H)^3$, und Indigtetrasulfosäure: $C^{16}H^6N^2O^2(SO^3H)^4$, gebildet.

Indigmonosulfosäure: $C^{16}H^9N^2O^2.SO^3H$ (Phönicinschwefelsäure, Purpurschwefelsäure, Indigpurpur), ist das erste Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Indigblau. Zu ihrer Darstellung erwärmt man fein verteilten Indigo oder Indigblau mit der 15- bis 20 fachen Menge reiner Schwefelsäure (1,840 spez. Gew.) bis auf 40° und gießt die Lösung dann sofort in viel Wasser. Die Indigmonosulfosäure scheidet sich hierbei in Flocken aus, welche alsdann zu sammeln, mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen und zu trocknen sind. Sie bildet eine blaue Masse, die in Alkohol und reinem Wasser, nicht in verdünnten Mineralsäuren löslich ist.

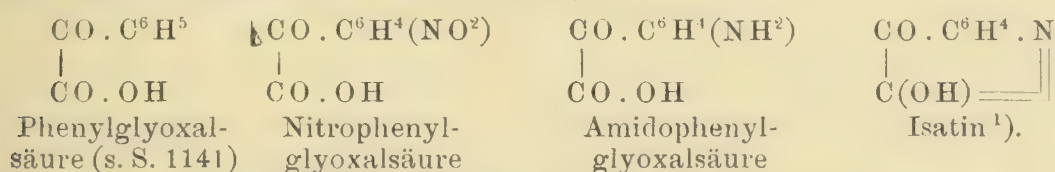
Indigdisulfosäure: $C^{16}H^8N^2O^2(SO^3H)^2$ (Indigblauschwefelsäure, Cörulinschwefelsäure, Sulfindigsäure, lösliches Indigblau), ist das weitere Einwirkungsprodukt der Schwefelsäure auf Indigblau oder auf Indigmonosulfosäure. Zu ihrer Darstellung erwärmt man 1 Tl. Indigo oder Indigblau mit 15 Tln. Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) drei Tage lang auf 40 bis 50°, oder einige Zeit mit 4 Tln. stark rauchender Schwefelsäure auf 50°, gießt dann das Reaktionsprodukt in 50 Tle. Wasser und filtriert von der ausgeschiedenen Indigmonosulfosäure ab. Um aus dem Filtrat, welches neben Indigdisulfosäure Indigblauunterschwefelsäure (von unbekannter Zusammensetzung) enthält, erstere zu isolieren, digeriert man dasselbe mit gereinigter Wolle, welche beide Säuren aufnimmt, wäscht dieselbe aus und zieht alsdann die tiefblau gefärbte Wolle mit verdünntem Ammoniak aus. Die so erzielte tiefblaue Lösung wird hierauf bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet, der Rückstand zur Entfernung der Indigblauunterschwefelsäure mit Alkohol extrahiert, das Ungelöste alsdann wieder in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat gefällt, das ausgeschiedene Bleisalz nach dem Auswaschen in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Es resultiert hierbei zunächst eine fast farblose Lösung von Indigweißdisulfosäure: $C^{16}H^{10}N^2O^2(SO^3H)^2$, die jedoch an der Luft rasch blau wird und bei dem Verdunsten unter 50° die Indigdisulfosäure als amorphe, blaue, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, hygroskopische Masse zurückläßt. Die Salze der Indigdisulfosäure, welche durch Sättigung mit Basen oder durch doppelte Umsetzung dargestellt werden, bilden amorphe, kupferglänzende, in Wasser meist schwer lösliche Massen (Berzelius).

Die Indigodisulfosäure bildet den wesentlichen Bestandteil der als Reagens verwendeten *Solutio Indigo* (s. S. 1222). Sie dient ferner in der Sächsischblaufärberei (s. S. 1220) und zur Herstellung des Indigcarmins.

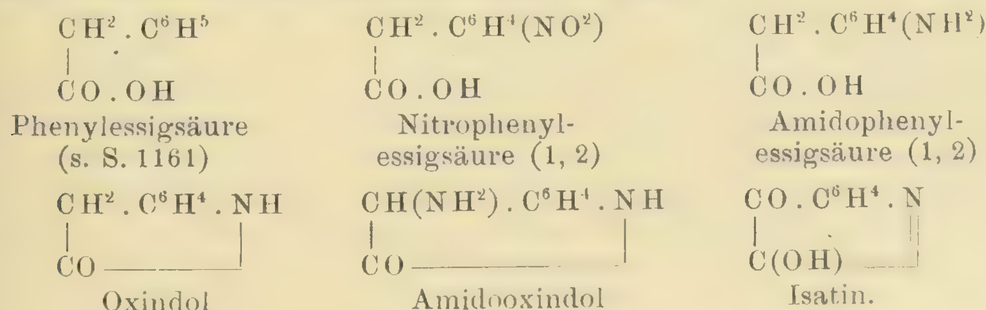
Als **Indigcarmin** (blauer Carmin) findet das Kaliumsalz und besonders das Natriumsalz der Indigdisulfosäure zum Blaufärben Verwendung. Dieselben werden aus der wässerigen Lösung der rohen Indigdisulfosäure (bereitet durch Lösen von 1 Tl. Indigo in 4 Tln. stark rauchender Schwefelsäure und Verdünnen mit 50 bis 60 Tln. Wasser) durch Ausfällen mit überschüssigem Kaliumcarbonat bzw. mit überschüssiger Soda oder Chlornatrium erhalten. Der hierdurch entstandene tiefblaue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit den zur Fällung benutzten Lösungen ausgewaschen und schließlich ausgepreßt. Der Indigcarmin kommt im Handel entweder als Teig (en pâte) vor, oder mit Stärke gemischt und in Täfelchen geformt — Neublau, Indigneublau, Waschblau —.

Indigweiß: $C^{16}H^{12}N^2O^2$ (Indigogen, s. S. 1220), entsteht als erstes Reduktionsprodukt des Indigos in alkalischer Lösung; bei weiterer Reduktion geht es in andere, nicht näher bekannte Verbindungen über. Aus der Indigküpenflüssigkeit (s. S. 1220) läßt es sich bei Luftabschluß durch Salzsäure als weißes, kristallinisches Pulver abscheiden, welches in Alkohol, Äther und Alkalilaugen, Kalk- und Barytwasser mit gelber Farbe löslich ist. An der Luft oxydiert es sich schnell zu Indigblau. Zur Darstellung des Indigweiß kocht man 10 g reines Indigblau mit 7 g Zinkstaub, 60 ccm Alkohol, 15 ccm Wasser und 1,5 g $CaCl^2$ unter Einleiten von CO^2 auf dem Wasserbade und läßt alsdann die klare Lösung erkalten (Binz, Rung).

Isatin: $C^8H^5NO^2$, entsteht bei der Oxydation des Indigos mit Salpetersäure oder Chromsäure, sowie durch Oxydation von Indoxyl (s. S. 1224) in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat oder in saurer Lösung mit Kaliumdichromat. Auch durch Erhitzen von Isatinanilid (s. S. 1225) mit verdünnten Mineralsäuren läßt sich Isatin gewinnen. Synthetisch wird es erhalten durch Reduktion von Ortho-Nitrophenylglyoxalsäure in alkalischer Lösung und Abscheiden der gebildeten Amidosäure durch Salzsäure, wobei letztere sogleich in Isatin und Wasser zerfällt (Claisen):



Auch durch Kochen von Ortho-Nitrophenylpropiolsäure (s. S. 1224) mit Natronlauge (Baeyer), sowie aus dem durch Reduktion von Ortho-Nitrophenylessigsäure unter Abspaltung von Wasser entstehenden Oxindol (s. dort) kann Isatin synthetisch erhalten werden, indem man dasselbe in Amidooxindol verwandelt und letzteres alsdann oxydiert:



---

[1]) Dem Isatin scheint im freien Zustande die Formel $C^6H^4{<}{}^{N}_{CO}{>}C.OH$ zuzukommen, jedoch liefert es auch Abkömmlinge, welche sich von der Formel $C^6H^4{<}{}^{NH}_{CO}{>}CO$ ableiten. Letztere werden als Pseudoisatinverbindungen bezeichnet (s. auch S. 64).

Zur Darstellung des Isatins werden 100 g fein gepulverten, besten Indigos in einem Mörser mit 200 g siedenden Wassers zu einem dünnen Brei verrieben und mit weiteren 50 g Wasser in einen Kolben von 3 bis 4 Liter Inhalt gespült. Hierauf kocht man die Mischung auf und fügt in kleinen Portionen 85 g Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. zu. Nach jedesmaligem Zusatz schüttelt man um, läßt die eintretende Reaktion vorübergehen und erwärmt dann wieder gelinde. Ist die ganze Menge der Salpetersäure eingetragen, was etwa 20 Minuten beansprucht, so läßt man noch zwei Minuten lang kochen, gibt dann 2 Liter siedendes Wasser zu, um das gebildete Isatin vollständig zu lösen, und filtriert siedend heiß. Aus dem Filtrat scheidet sich anfangs öliges, aber nach einiger Zeit kristallinisch erstarrendes Isatin aus. Das so gewonnene rohe Isatin wird durch Auflösen in Kalilauge, fraktioniertes Fällen mit Salzsäure und Umkristallisieren des schließlich resultierenden gelbroten Niederschlags aus Alkohol gereinigt (Knop, Hofmann).

Das Isatin kristallisiert in gelbroten, glänzenden Prismen, die sich in heißem Wasser und in Alkohol mit rotbrauner, in Ätzalkalien mit violetter Farbe lösen. Beim Erhitzen schmilzt es gegen 197 bis 198° und sublimiert zum Teil ohne Zersetzung. Kocht man die violette Isatinkaliumlösung, so färbt sie sich gelb; sie enthält alsdann das Kaliumsalz der Isatinsäure: $C^8H^7NO^3$ (Trioxindol, Amidophenylglyoxalsäure, s. oben). Die Isatinsäure ist sehr wenig beständig; bei der Abscheidung aus ihren Salzen zerfällt sie in ihr Anhydrid, das Isatin, und Wasser. Das Isatin verbindet sich mit sauren Alkalisulfiten, mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin zu kristallisierenden Verbindungen. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gibt mit Thiophen oder thiophenhaltigem Benzol (s. S. 113 und 1030) eine tief blaue Lösung, aus der Wasser einen blauen Farbstoff, das Indophenin: $C^{12}H^7NOS$, abscheidet. Chromsäure oxydiert das Isatin zu Isatosäureanhydrid: $C^6H^4<\begin{matrix}CO.O\\ \vdots\\ NH.CO\end{matrix}$, dem Anhydrid der frei nicht bekannten Isatosäure: $C^6H^4<\begin{matrix}CO.OH\\ NH.CO.OH\end{matrix}$, welches gegen 240° unter Zersetzung schmilzt. Salpetersäure erzeugt Nitrosalicylsäure (s. S. 1171). Durch Reduktionsmittel wird das Isatin, je nach den obwaltenden Bedingungen, in Isatid: $C^{16}H^{12}N^2O^4$, Dioxindol: $C^8H^7NO^2$, Oxindol: C^8H^7NO, und Indol: C^8H^7N, verwandelt.

Das Isatid: $C^{16}H^{12}N^2O^4$, welches zum Isatin in ähnlicher Beziehung steht wie das Indigweiß zum Indigblau, entsteht als ein weißes, kristallinisches Pulver bei der Behandlung von Isatin mit Schwefelammoniumlösung oder mit Zink und Salzsäure.

Dioxindol: $C^8H^7NO^2$ (Hydrindinsäure), ist das Anhydrid der im freien Zustande unbeständigen Ortho-Amidomandelsäure. Es entsteht durch Kochen von Isatin mit Wasser, Zinkstaub und wenig Salzsäure oder mit Zinkstaub und Essigsäure, sowie durch Reduktion von Isatin mittels Natriumamalgam, und Zerlegen des zunächst entstehenden Dioxindolnatriums: $C^8H^6NaNO^2$, mit Salzsäure. Es bildet gelbliche, durchsichtige, bei 180° schmelzende Kristalle, die sich ziemlich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Die wässerige Lösung oxydiert sich an der Luft unter Rotfärbung zu Isatin.

Oxindol: C^8H^7NO, ist das Anhydrid der Amidophenylessigsäure (1, 2), aus der es durch freiwillige Wasserabspaltung leicht gebildet wird (s. oben). Es bildet sich bei der Reduktion des Dioxindols mittels Zinn- und Salzsäure oder mittels Natriumamalgam in saurer Lösung. Es kristallisiert in langen,

farblosen, bei 120° schmelzenden, unzersetzt sublimierbaren Nadeln, die in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Salpetrige Säure führt es in Nitrosooxindol: $C^8H^6(NO)NO$, Isatoxim, über, welches auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Isatin gebildet wird (Schmelzp. 202°). Durch Reduktion verwandelt sich Nitrosooxindol in Amidooxindol: $C^8H^6(NH^2)NO$.

Isomer mit dem Oxindol ist das Indoxyl: $C^8H^6N.OH$ (β-Oxindol). Es findet sich als Schwefelsäureverbindung: $C^8H^6N.OSO^3H$, in Form eines Kaliumsalzes, als konstanter Bestandteil des Harns der Pflanzenfresser und in sehr geringer Menge auch im normalen (nach Serkowski 0,003 bis 0,013 g im Liter), in etwas größerer Menge im pathologischen menschlichen Harn. Wird Indol Hunden eingegeben oder subkutan injiziert, so treten im Harn große Mengen von indoxylschwefelsaurem Salz auf (Jaffé). Diese Verbindung wurde früher für identisch gehalten mit dem Pflanzenindican und daher als Harnindican bezeichnet. Sie ist die Ursache der bei der Gärung des Harns zuweilen eintretenden Abscheidung von Indigblau und Indigrot. Das indoxylschwefelsaure Kalium bildet weiße, tafelförmige Kristalle, aus denen das Indoxyl durch Salzsäure als ein leicht zersetzbares Öl abgeschieden wird.

Das Indoxyl entsteht auch beim Schmelzen von Indigblau mit Kalihydrat bei Luftabschluß, sowie beim Kochen von Indoxylcarbonsäure: $C^8H^5N(OH)-CO.OH$, mit Wasser. Letztere Säure entsteht durch Reduktion der Ortho-Nitrophenylpropiolsäure (s. S. 1224) mit Schwefelammonium. Über die Darstellung des Indoxyls aus Anthranilsäure s. S. 1224.

Nachweis des Harnindicans (indoxylschwefelsauren Kaliums) im Harn. Zu 10 ccm des ursprünglichen oder nötigenfalls des zuvor auf ein kleines Volum eingedampften Harns füge man in einem Reagenzglas 3 ccm Chloroform und eine dem Harnvolum gleiche Menge rauchender Salzsäure. Unmittelbar darauf setze man einen Tropfen konzentrierter, frisch bereiteter Chlorkalklösung zu und mische unter sanftem Umschwenken, indem man das Reagenzglas nach dem Verschließen mit dem Daumen auf und nieder wendet. Enthält der Harn nicht zu minimale Mengen von Harnindican, so färbt sich das Chloroform schon nach dem Verbrauch des ersten Tropfens Chlorkalklösung blau. Die Blaufärbung nimmt meist nach Zusatz einiger weiterer Tropfen Chlorkalklösung noch an Intensität zu, jedoch ist ein Überschuß davon sorgfältig zu vermeiden. Im letzteren Fall nimmt die Chloroformlösung einen Stich ins Grüne an. Normaler Harn zeigt bei dieser Prüfung entweder gar keine oder doch nur eine sehr schwache Violettfärbung.

Findet sich Jod im Harn, so färbt sich das Chloroform rot, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Jod und Indican violett. Eiweißhaltiger Harn ist zuvor durch Aufkochen mit wenig verdünnter Essigsäure davon zu befreien; stark gefärbter Harn ist zuvor mit Bleiessig zu entfärben und das Filtrat dann, wie oben erörtert, zu prüfen.

An Stelle der frisch bereiteten Chlorkalklösung kann auch eine $^1/_2$ proz. Lösung von Kaliumpermanganat oder auch verdünnte Eisenchloridlösung, Kupfersulfatlösung (1 : 10), Natriumpersulfat- oder Natriumhypochloritlösung Verwendung finden.

Indol: C^8H^7N, findet sich in geringer Menge im ätherischen Öl der Orangenblüten und der Jasminblüten (A. Hesse), in den Blüten von *Murraya exotica L.* und in den Blütenknollen einiger Caladiumarten (Weehuizen), im Harn (Jaffé), in den gelagerten Seefischen und in dem Melasseteer (Boes). Neben Skatol: C^9H^9N, einer dem Indol sehr ähnlichen Substanz,

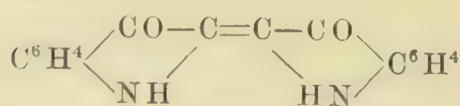
findet sich letzteres in dem Holze von *Celtis reticulosa* (Dunstan), sowie in den menschlichen Fäces (Brieger). Es wird gebildet beim Leiten der Dämpfe von Diäthylanilin, von Cumidin oder von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr; beim Erhitzen von Glycerin, Anilin und Chlorzink auf 170°; beim Leiten der Dämpfe des Oxindols über erhitzten Zinkstaub; beim Schmelzen von Oxychinolin mit Kalihydrat; beim Erhitzen des gelben, bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigblau entstehenden Produkts mit Zinkstaub, sowie beim Erhitzen von fast allen Indigoderivaten mit Zinkstaub (neben Skatol); beim Schmelzen von Ortho-Nitrozimtsäure mit Kalihydrat und Eisenpulver; bei der Digestion von Eiweiß mit Pankreasferment (Nencki); bei der Einwirkung von *Bacterium Coli commune* auf Fleisch und auf Pepton, sowie neben Skatol beim Schmelzen von Eiweiß mit Kalihydrat (Engler). Es bildet farblose, etwas fäcalartig riechende, bei 52° schmelzende Blättchen, welche in heißem Wasser, Alkohol und Äther leicht löslich sind. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig. Seine wässerige Lösung und sein Dampf färben einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschrot. Filtrierpapier, welches mit einer Lösung von 1 Tl. Vanillin in 50 Tln. Alkohol und 50 Tln. rauchender Salzsäure imprägniert ist, wird durch Indoldampf rot gefärbt. Die gleiche Färbung ruft nach längerer Zeit auch der von indolhaltigen Blüten entwickelte Duft, besonders nach dem schließlichen Trocknen des Papiers an der Luft, hervor, ebenso wird der kalt bereitete alkoholische Auszug derartiger Blüten durch obige Vanillinlösung rot gefärbt (Steensma, Weehuizen).

Zum Nachweis von Indol in gefaulter Eiweißlösung usw. destilliert man dieselbe zunächst mit Wasserdampf, befreit alsdann das Destillat von Phenolen durch Alkalisieren mit Natronlauge und erneute Destillation, sowie von Ammoniak durch Ansäuern dieses zweiten Destillats mit Schwefelsäure und abermalige Destillation. 1 ccm dieses dritten Destillats wird hierauf mit drei Tropfen Formaldehydlösung von 4 Proz. und dem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure gemischt, wodurch sich die Flüssigkeit noch bei Gegenwart von Indolspuren schön violett färbt (Konto).

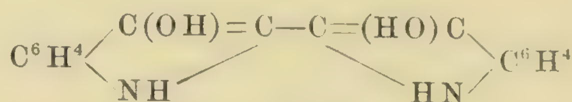
Rauchende Salpetersäure ruft in wässeriger Indollösung einen roten Niederschlag hervor. Konzentrierte Schwefelsäure färbt eine Lösung von Indol in Eisessig violett. Mit Pikrinsäure liefert das Indol eine schwer lösliche, aus Benzol in roten Nadeln kristallisierende Verbindung.

Zur Darstellung des Indols unterwirft man am einfachsten ein Gemisch gleicher Moleküle Calciumformiat und der Calciumverbindung des Phenylglycocolls (s. S. 1053) der trockenen Destillation (Mauthner, Suida).

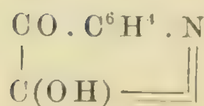
Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen dem Indigblau und Indigweiß, sowie zwischen dem Isatin und seinen Reduktionsprodukten erläutern:



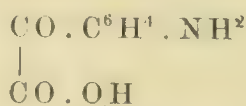
Indigblau



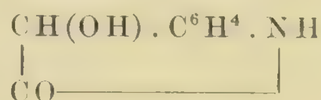
Indigweiß



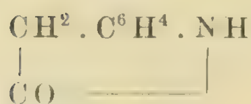
Isatin



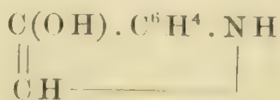
Trioxindol (Isatinsäure)



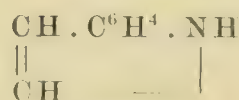
Dioxindol



Oxindol

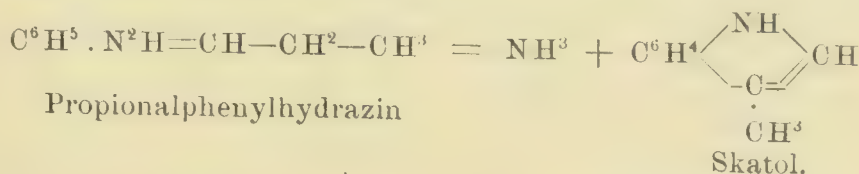


Indoxyl



Indol.

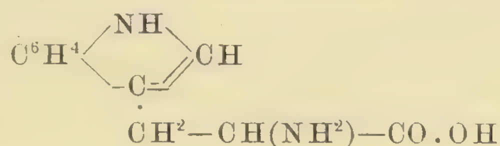
Die Homologen des Indols entstehen durch Erhitzen der Phenylhydrazinverbindungen der Aldehyde und Ketone mit der fünffachen Menge Chlorzink auf 180° und darauffolgende Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasserdämpfen (E. Fischer), z. B.:



Das **Skatol:** C^9H^9N (Methylindol), findet sich in dem Holz von *Celtis reticulosa* (Dunstan), im Zibeth (Walbaum), sowie in den menschlichen Fäces (Brieger). Es entsteht beim Erhitzen von Strychnin mit Ätzkalk (Stoehr); siehe auch Indol. Es bildet farblose, in reinem Zustande geruchlose, meist jedoch fäkalartig riechende, bei 95° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen. In Wasser und in Ligroin ist das Skatol schwer löslich. Wird ein mit starker Salzsäure befeuchteter Fichtenspan in eine alkoholische Skatollösung eingetaucht, so tritt keine Färbung ein, wird der Fichtenspan dagegen erst mit der Skatollösung befeuchtet und dann in starke Salzsäure getaucht, so färbt er sich erst kirschrot und dann violett. Mit Pikrinsäure liefert das Skatol eine schwer lösliche, in roten Prismen kristallisierende Verbindung.

Eine dem Harnindican nahestehende, als Skatoxylschwefelsäure: $C^9H^8N . OSO^3H$, oder Skatolchromogen bezeichnete Substanz findet sich als Kaliumsalz bisweilen im Harn bei *Diabetes mellitus* (Otto). Konzentrierte Salzsäure scheidet aus der alkoholischen Lösung dieser Substanz violette Flocken aus, die sich in verdünnten Säuren mit violetter Farbe lösen.

Tryptophan, Indolamidopropionsäure: $C^{11}H^{12}N^2O^2$ oder



findet sich im Käse (Winterstein), in Keimpflanzen (E. Schulze, Winterstein), sowie in den Produkten der Pankreasverdauung der Eiweißstoffe. Die Reindarstellung des Tryptophans gelang zuerst Hopkins und Cole, die Synthese desselben (aus β-Indolaldehyd) Ellinger und Flamand. Das Tryptophan bildet seideglänzende Blättchen, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser sind. Auch in absolutem Alkohol ist es schwer löslich. Es bräunt sich bei 240° und schmilzt bei 252°. In wässeriger Lösung ist das Tryptophan linksdrehend, in alkalischer Lösung rechtsdrehend. Bei 12 stündigem Erhitzen mit Salzsäure von 25 Proz. auf 170° geht es in inaktives Tryptophan über. Durch Eisenchlorid wird es zu β-Indolaldehyd: $C^8H^6N-CH:O$, der in farblosen, bei 195° schmelzenden Tafeln kristallisiert, oxydiert. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung β-Indolsäure: $C^8H^6N-CO.OH$; farblose, bei 218° schmelzende Blättchen. Anaerobe Bakterien verwandeln das Tryptophan in Skatolessigsäure (s. unten), aerobe Bakterien in Skatolcarbonsäure (s. unten), Skatol und Indol.

Durch Mercurisulfat wird Tryptophan bei Gegenwart von Schwefelsäure gefällt. Chlor- und Bromwasser färben bei vorsichtigem Zusatz die wässerige Tryptophanlösung rotviolett. Auf Zusatz von etwas Formaldehydlösung und ferrisulfathaltiger konzentrierter Schwefelsäure färbt sich Tryptophanlösung blauviolett.

Oxytryptophan: $C^{11}H^{12}N^2O^3$, ist bisweilen als Begleiter des Tryptophans beobachtet. Sehr schwer lösliche, bei 293° schmelzende Nadeln.

Skatosin: $C^{10}H^{16}N^2O^2$, ist als Benzoylverbindung aus den Produkten der Pankreasselbstverdauung isoliert; farblose, bei 169° schmelzende Nadeln.

Skatolcarbonsäure: $C^9H^8N—CO.OH$, bzw. Indolessigsäure: $C^8H^6N—CH^2—CO.OH$, entsteht bei der Fäulnis von Eiweiß und Blutfibrin (Salkowski). Kleine, bei 164° schmelzende Blättchen, welche in heißem Wasser schwer, in Alkohol und Äther leicht löslich sind. Die heiße wässerige Lösung (1 : 1000) färbt sich beim gelinden Erwärmen mit wenig Eisenchlorid violett. Wird die wässerige Lösung (1 : 1000) mit einigen Tropfen Salpetersäure und Kaliumnitritlösung (von 2 Proz.) versetzt, so tritt eine kirschrote Färbung und allmählich die Abscheidung eines roten Farbstoffs auf; letzterer löst sich in Essigäther und Amylalkohol.

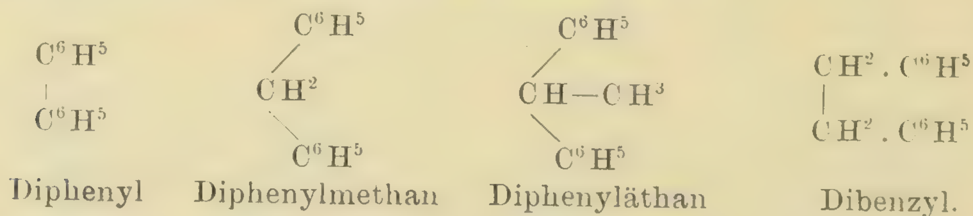
Skatolessigsäure: $C^9H^8N—CH^2—CO.OH$, bzw. Indolpropionsäure: $C^8H^6N—CH^2—CH^2—CO.OH$, entsteht ebenfalls bei der Eiweißfäulnis (Nencki, Salkowski). Unregelmäßig gezackte, sechsseitige Täfelchen, die etwas leichter löslich sind als die Kristalle der Skatolcarbonsäure. Schmelzp. 134°. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine weißliche Trübung hervor, die sich beim Erwärmen ziegelrot färbt.

---

2. Benzolderivate mit zwei oder mehreren Benzolkernen.

a) Verbindungen der Diphenylgruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe enthalten zwei oder mehrere Benzolkerne, welche entweder direkt oder indirekt, d. h. durch Vermittelung anderer Kohlenstoffatome, und zwar durch je eine Affinitätseinheit miteinander in Verbindung stehen, z. B.:



Diphenyl — Diphenylmethan — Diphenyläthan — Dibenzyl.

Diphenyl: $C^6H^5.C^6H^5$ (Phenylbenzol), findet sich in den zwischen 240 und 260° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers. Es entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf eine Lösung von Monobrombenzol in Benzol; beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren usw. Es bildet große, farblose, angenehm riechende, bei 70,5° schmelzende Kristallblätter, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Es siedet bei 254°. Oxydiert liefert es Benzoesäure.

Von dem Diphenyl leiten sich, ähnlich wie von dem Benzol, zahlreiche Verbindungen, wie Halogensubstitutionsprodukte, Nitro-, Amido-, Azo-, Diazoverbindungen, Sulfosäuren, Phenole, Säuren usw. ab, deren Darstellung und Eigenschaften im allgemeinen denen der Benzolderivate gleichen.

Para-Diamidodiphenyl: $C^{12}H^8(NH^2)^2$ (Benzidin), entsteht durch Reduktion von Dinitrodiphenyl und durch Umlagerung des isomeren Hydrazobenzols (s. S. 1063). Es ist eine zweisäurige, in der Farbenindustrie vielfach benutzte Base.

Imidodiphenyl: $C^{12}H^8:NH$ (Carbazol), findet sich in den zwischen 320 und 360° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers. Als Nebenprodukt tritt es bei der Anilinfabrikation auf, sowie beim Leiten von Anilin oder

Diphenylamin durch glühende Röhren. Es bildet farblose, leicht sublimierbare, bei 238° schmelzende Blätter. Dijodcarbazol: $C^{12}H^6J^2:NH$, durch Einwirkung von gelbem Quecksilberoxyd und Jod auf alkoholische Carbazollösung gebildet, ist als Antisepticum empfohlen; gelbe, geruchlose Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform und heißem Alkohol sind. Schmelzp. 184°.

Diphenylbenzol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}C^6H^5\\C^6H^5\end{matrix}\right.$ (1, 4), entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Brombenzol und Para-Dibrombenzol, sowie neben Diphenyl beim Leiten von Benzol durch glühende Röhren. Es bildet farblose, bei 220° schmelzende Blättchen. Das damit isomere, gleichzeitig gebildete Isodiphenylbenzol schmilzt bei 85°.

Triphenylbenzol: $C^6H^3(C^6H^5)^3$, entsteht beim Erhitzen von Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, mit Phosphorsäureanhydrid oder, entsprechend der Bildung von Mesitylen aus Aceton (s. S. 1022), bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetophenon. Es kristallisiert in großen rhombischen, bei 169° schmelzenden Tafeln.

Diphenylmethan: $C^6H^5—CH^2—C^6H^5$ (Benzylbenzol), durch Erhitzen von Benzylchlorid, Benzol und Zinkstaub, sowie von Gallusgerbsäure mit Zinkstaub gebildet, kristallisiert in farblosen, orangeähnlich riechenden, bei 26,5° schmelzenden Nadeln. Es siedet bei 262°.

Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$, entsteht (neben Diphenylmethan) durch Einwirkung von Chloroform auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Es bildet glänzende, farblose, bei 93° schmelzende Blättchen.

Ditolyl: $CH^3.C^6H^4—C^6H^4.CH^3$ (aus Para-Bromtoluol und Natrium), schmilzt bei 121°; Dibenzyl: $C^6H^5.CH^2—CH^2.C^6H^5$ (aus Benzylchlorid und Natrium), schmilzt bei 52°; Diphenyläthan: $CH^3—CH(C^6H^5)^2$ (aus Benzol, Paracetaldehyd und Schwefelsäure), ist eine bei 268 bis 271° siedende Flüssigkeit; Benzyltoluol: $C^6H^5.CH^2-C^6H^4.CH^3$ (aus Benzylchlorid, Toluol und Zinkstaub), ist eine bei 285° siedende Flüssigkeit.

Ortho-Diphenylenmethan: $C^{13}H^{10}$ oder $CH^2\left\langle\begin{matrix}C^6H^4\\|\\C^6H^4\end{matrix}\right.$ (Fluoren), findet sich im Steinkohlenteer (zwischen 300 und 305° siedend). Es entsteht beim Leiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren, sowie beim Erhitzen von Ellagsäure (s. S. 1204) mit Zinkstaub. Es bildet farblo e, violett fluoreszierende, bei 113° schmelzende Blättchen.

Diphenyläthylen: $C^6H^5.CH=CH.C^6H^5$ (Stilben, Toluylen), entsteht bei der Einwirkung von Natrium auf Benzaldehyd oder auf Benzalchlorid; beim Leiten von Toluol über erhitztes Bleioxyd; bei der Destillation von Benzylsulfid: $(C^6H^5.CH^2)^2S$; beim 36stündigen Erhitzen von Benzaldehyd mit Schwefel auf 180° usw. Es kristallisiert in monoklinen, bei 124° schmelzenden Blättern.

Tetraphenyläthylen: $(C^6H^5)^2C=C(C^6H^5)^2$, entsteht neben Tetraphenyläthan: $(C^6H^5)^2CH—CH(C^6H^5)^2$, beim Erhitzen von Benzophenon mit Zinkstaub. Ersteres schmilzt bei 221°, letzteres bei 209°.

Inden: $C^6H^4<\begin{matrix}CH^2\\CH\end{matrix}>CH$, findet sich im Steinkohlenteer und im Leuchtgase. Farblose, bei 182° siedende Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,0002 bei 15°. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht es in das bei 177° siedende, auch im Steinkohlenteer vorkommende Hydrinden: C^9H^{10}, über.

b) Verbindungen der Naphtalingruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von dem Naphtalin: $C^{10}H^8$, ab, einem Kohlenwasserstoff, welcher dem Benzol in seinem Verhalten sehr ähnlich ist.

Naphtalin: $C^{10}H^8$.

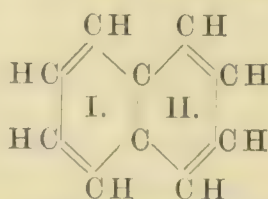
Das i. J. 1816 von Garden im Steinkohlenteer entdeckte Naphtalin findet sich in kleiner Menge in dem Erdöl von Baku, Ölheim und Tegernsee, in dem ätherischen Öle der Nelkenstiele und der Storaxrinde (v. Soden, Rojahn), sowie der Iriswurzel (Schimmel & Co.). Es entsteht bei der trockenen Destillation vieler organischer Stoffe, namentlich wenn die Destillationsprodukte in Dampfform durch glühende Röhren geleitet werden. Es ist daher im Leuchtgas, im Braunkohlen- Steinkohlen- und Holzteer, sowie im Tieröl enthalten. Im Schieferteer findet sich dagegen nach Heusler kein Naphtalin. Synthetisch wird es nach Aronheim erhalten beim Leiten der Dämpfe von Phenylbutylen: $C^6H^5.C^4H^7$, oder von Phenylbutylenbromid: $C^6H^5.C^4H^7Br^2$, durch eine mit Ätzkalk gefüllte, schwach rotglühende Röhre (s. auch S. 1235).

Zur Darstellung des Naphtalins kühlt man die zwischen 180 und 220° siedenden Anteile des Steinkohlenteers stark ab und preßt das ausgeschiedene Rohnaphtalin aus. Zur weiteren Reinigung schmilzt man das Rohnaphtalin, fügt 5 bis 10 Proz. konzentrierte Schwefelsäure und 5 Proz. Braunstein zu und erhitzt auf dem Wasserbad, bis keine Einwirkung mehr stattfindet. Der nach dem Erkalten resultierende Naphtalinkuchen wird hierauf wiederholt mit Wasser umgeschmolzen und schließlich der Destillation unterworfen, wobei die zwischen 217 bis 219° übergehenden Anteile gesondert werden.

Im Kleinen kann die Reinigung des Rohnaphtalins auch durch Umkristallisation aus heißem Alkohol oder durch Sublimation bewirkt werden.

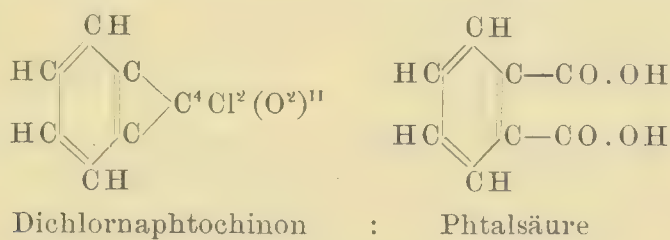
Das Naphtalin bildet große, glänzende, farblose, bei 79,2° schmelzende Blätter von eigenartigem Geruch und brennendem Geschmack. Es siedet bei 218°. In Wasser ist es unlöslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther. Es sublimiert schon bei niedriger Temperatur und destilliert leicht mit den Wasserdämpfen über. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, rußender Flamme. Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einer in gelben, bei 149° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Verbindung: $[C^{10}H^8 + C^6H^2(NO^2)^3.OH]$.

Aus dem Verhalten des Naphtalins gegen gewisse Agenzien geht mit Wahrscheinlichkeit hervor, daß es entsprechend der Formel:

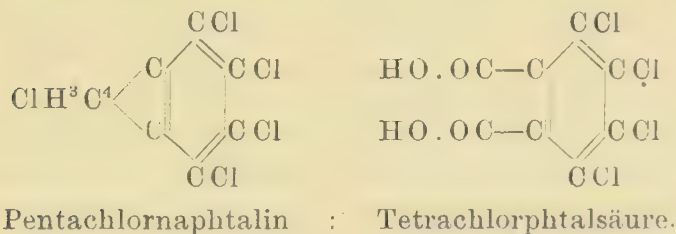


konstituiert ist, d. h. daß es zwei Benzolkerne enthält, die zwei Kohlenstoffatome gemeinsam haben (Erlenmeyer).

Daß das Naphtalin mindestens einen Benzolkern enthält, geht aus der Synthese desselben aus dem Phenylbutylen hervor, ferner auch aus der Oxydation des Naphtalins zu Phtalsäure. Daß die übrigen 4 Atome Kohlenstoff, welche mit jenem einen Benzolkern verbunden sind, ihrerseits mit 2 Atomen Kohlenstoff des letzteren einen zweiten Benzolkern, entsprechend obiger Formel, bilden, ist auf folgende Weise bewiesen worden: Oxydiert man Dichlornaphtochinon: $C^{10}H^4Cl^2(O^2)''$, so entsteht Phtalsäure, es müssen somit die beiden Chloratome und Sauerstoffatome mit den 4 Kohlenstoffatomen des Naphtalins (II.) in Verbindung stehen, welche oxydiert werden. Dem Dichlornaphtochinon kommt daher die Formel $C^4H^4 . C^2 . C^4Cl^2(O^2)''$ zu. Läßt man auf letztere Verbindung Phosphorpentachlorid einwirken, so wird die Gruppe $(O^2)''$ durch 2 Atome Chlor und zugleich noch 1 Atom Wasserstoff durch Chlor ersetzt; es wird daher Pentachlornaphtalin: $C^4H^3Cl . C^2 . C^4Cl^4$, gebildet. Oxydiert man letztere Verbindung, so muß entweder Monochlorphtalsäure: $C^4H^3Cl . C^2 . (CO . OH)^2$, entstehen, wenn dieselben vier Kohlenstoffatome (II.) oxydiert werden wie im Dichlornaphtochinon, oder es muß Tetrachlorphtalsäure: $(CO . OH)^2 . C^2 . C^4Cl^4$, gebildet werden, wenn hierbei vier Kohlenstoffatome des anderen Benzolkerns (I.) oxydiert werden und die übrigen sechs Kohlenstoffatome ebenfalls zu einem Benzolkern vereinigt sind. Letzteres ist in der Tat der Fall; bei der Oxydation des Pentachlornaphtalins wird nicht Monochlorphtalsäure, sondern Tetrachlorphtalsäure gebildet. Es müssen somit in dem Naphtalin zwei Benzolkerne enthalten sein, welche zwei Atome Kohlenstoff gemeinsam haben (Graebe):

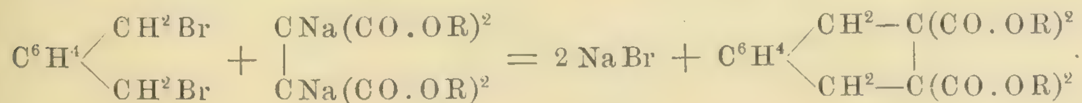


Dichlornaphtochinon : Phtalsäure



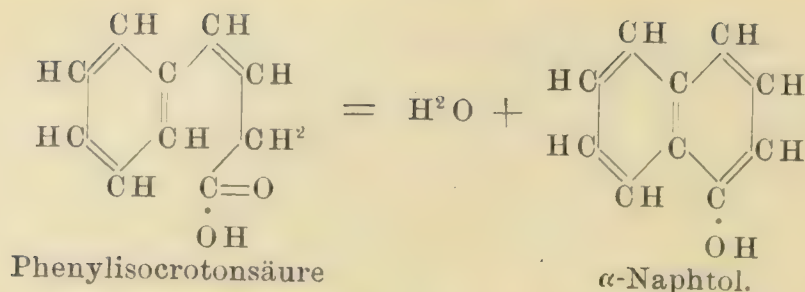
Pentachlornaphtalin : Tetrachlorphtalsäure.

Die obige Konstitutionsformel des Naphtalins findet eine Bestätigung durch die folgenden Synthesen: a) Durch Einwirkung von Ortho-Xylylenbromid auf die Natriumverbindung des Acetylentetracarbonsäureäthers wird der Äther der Tetrahydronaphtalin-Tetracarbonsäure gebildet ($R = C^2H^5$):


$$C^6H^4\langle{}^{CH^2Br}_{CH^2Br} + \begin{matrix} CNa(CO.OR)^2 \\ | \\ CNa(CO.OR)^2 \end{matrix} = 2\,NaBr + C^6H^4\langle{}^{CH^2-C(CO.OR)^2}_{CH^2-C(CO.OR)^2}$$

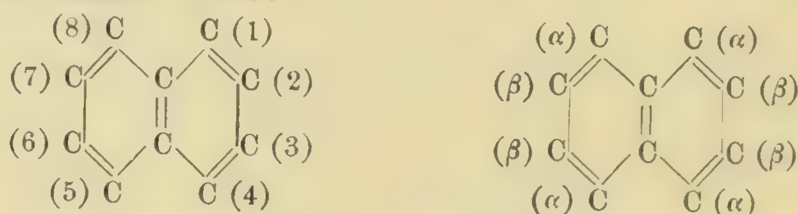
Das Silbersalz der aus letzterem Äther durch Verseifung dargestellten Säure liefert bei der Destillation, neben CO^2 und Ag, Naphtalin (Baeyer, Perkin).

b) Durch 5 bis 10 Minuten langes Siedenlassen von Phenylisocrotonsäure (durch Erhitzen von Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid darstellbar) entsteht α-Naphtol, welches beim Erhitzen mit Zinkstaub in Naphtalin übergeht (Fittig, Erdmann):



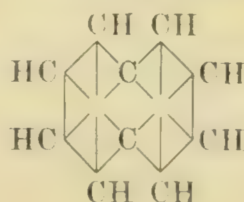
Phenylisocrotonsäure α-Naphtol.

Auch in dem Naphtalin können, ähnlich wie in dem Benzol, leicht ein oder mehrere Wasserstoffatome durch andere Elemente oder durch Atomgruppen ersetzt werden. Die Methoden, welche hierbei zur Anwendung gelangen, sind die gleichen wie zur Darstellung der verschiedenen Benzolderivate. Auch die Eigenschaften der Naphtalinabkömmlinge zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen des Benzols. Die Zahl der theoretisch möglichen Isomeren ist jedoch bei den Naphtalinabkömmlingen eine noch bei weitem größere, als dies bei den Benzolderivaten der Fall ist. Da das Naphtalin selbst als ein zweifach substituiertes Benzol aufgefaßt werden kann, so wird die Isomerie nicht allein bedingt durch die verschiedene relative Stellung der eingeführten Atome oder Atomgruppen zueinander, sondern auch noch durch die relative Stellung derselben zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne. Bezeichnet man die Wasserstoffatome am Naphtalinkern mit den Zahlen 1 bis 8:

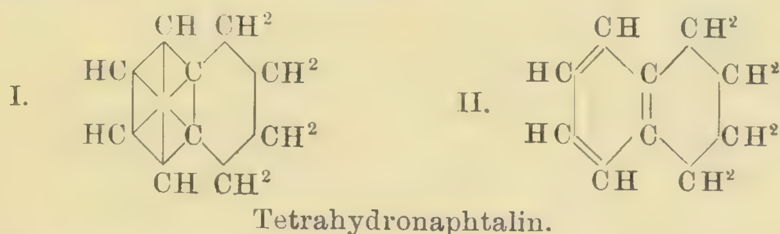


so stehen je vier derselben gleichartig zu der Verbindungsstelle, nämlich 1, 4, 5 und 8, sowie 2, 3, 6 und 7. Wird daher eins der vier ersten Wasserstoffatome durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt, so muß eine andere Verbindung entstehen, als wenn eins der vier anderen Wasserstoffatome durch das gleiche Element oder durch die gleiche Atomgruppe substituiert wird. In der Tat kennt man von vielen Monosubstitutionsprodukten des Naphtalins zwei Isomere, welche man als α- und β-Derivate unterscheidet. Findet ein Ersatz eines der Wasserstoffatome 1, 4, 5, 8 statt, also benachbart der Verbindungsstelle der beiden Benzolkerne, so bezeichnet man die betreffende Verbindung als α-Derivat (α-Stellung), während die von der Verbindungsstelle weiter entfernten Wasserstoffatome 2, 3, 6, 7 β-Derivate (β-Stellung) liefern. Während beim Benzol von jedem Monosubstitutionsprodukt nur je eine Modifikation, von jedem Disubstitutionsprodukt aber drei Isomere existieren, sind bei dem Naphtalin von jedem Monosubstitutionsprodukt zwei und von den Disubstitutionsprodukten bei gleichen Substituenten 10, bei ungleichen Substituenten sogar 14 Isomere möglich. Die Stellung 1, 8 wird auch als Peristellung bezeichnet.

Obschon das Gesamtverhalten des Naphtalins durch die Erlenmeyersche Strukturformel eine bündige Erklärung findet, hat doch Bamberger auf Grund seiner Untersuchungen über die Hydronaphtaline, in Anlehnung an die Armstrong-Bayersche zentrische Benzolformel, folgendes Naphtalinschema vorgeschlagen:



Das Naphtalin und seine Derivate besitzen die Fähigkeit, viel leichter Wasserstoff, sowie auch Chlor und Brom zu addieren, als dies bei dem Benzol und dessen Derivaten der Fall ist. Von diesen Elementen werden leicht vier Atome aufgenommen, und zwar stets nur an ein und derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls. Eine weitere Addition von Wasserstoff ist nur schwierig, unter Anwendung von sehr energisch wirkenden Reduktionsmitteln, möglich. Während die Derivate des Naphtalins in ihrem Verhalten gewisse Verschiedenheiten von den entsprechenden Benzolderivaten aufweisen, zeigen die Tetrahydroverbindungen der Naphtalinderivate das Verhalten von alkylierten Benzolderivaten, so daß in denselben der hydrierte Ringkomplex die Stelle der aliphatischen Seitenkette vertritt. Die Verschiedenheiten, welche die nicht hydrierten Naphtalinderivate im Vergleich zu den entsprechenden Benzolderivaten in der Reaktionsfähigkeit aufweisen, verschwinden bei ihrem Übergang in Tetrahydroverbindungen. Hieraus schloß Bamberger, daß das Naphtalin a priori keinen fertig gebildeten Benzolkern enthält, daß aber bei der Hydrierung ein solcher (I.) gebildet wird:



Tetrahydronaphtalin.

Die Eigenschaften der hydrierten Naphtalinabkömmlinge dürften jedoch auch eine Erklärung finden durch die Erlenmeyersche Naphtalinformulierung (II.).

Bei dem Übergang des Naphtalins: $C^{10}H^{8}$, in Dihydronaphtalin: $C^{10}H^{10}$, werden die beiden Wasserstoffatome nur in der α-Stellung in ein und derselben Hälfte des Naphtalinmoleküls addiert. Das hierdurch gebildete Dihydronaphtalin addiert ebenso leicht zwei Atome Brom oder Chlor, wie dies bei den olefinen Verbindungen mit einer Äthylenbindung: —CH=CH—, der Fall ist.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Naphtalin bei gelindem Erwärmen auf unter Bildung von α- und von β-Naphtalinmonosulfosäure: $C^{10}H^{7}$. $SO^{3}H$, welche mittels ihrer Baryum- oder Bleisalze getrennt werden können — die Salze der α-Säure sind in Wasser leichter löslich als die der β-Säure —. Bei längerem Erhitzen von Naphtalin und Schwefelsäure werden Naphtalindisulfosäuren: $C^{10}H^{6}(SO^{3}H)^{2}$, gebildet. Starke Salpetersäure bildet in der Kälte α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^{7}(NO^{2})$; in der Wärme entstehen Dinitronaphtaline: $C^{10}H^{6}(NO^{2})^{2}$, und bei anhaltendem Kochen resultiert Phtalsäure. Leitet man Chlor über Naphtalin, so schmilzt es und bildet Chloradditionsprodukte: Naphtalindichlorid: $C^{10}H^{8}Cl^{2}$, blaßgelbes Öl; Naphtalintetrachlorid: $C^{10}H^{8}Cl^{4}$, farblose, bei 182° schmelzende Kristalle. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung entsteht aus letzteren Verbindungen Monochlornaphtalin: $C^{10}H^{7}Cl$, und Dichlornaphtalin: $C^{10}H^{6}Cl^{2}$. Brom erzeugt aus Naphtalin in Schwefelkohlenstofflösung flüssiges α-Monobromnaphtalin: $C^{10}H^{7}Br$. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung bzw. durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor geht das Naphtalin in flüssige Hydroverbindungen über: Di-, Tetra-, Hexa- und Decahydronaphtalin: $C^{10}H^{10}$, $C^{10}H^{12}$, $C^{10}H^{14}$ und $C^{10}H^{18}$. Das Dihydronaphtalin: $C^{10}H^{10}$, findet sich in geringer Menge im Steinkohlenteer; über das Verhalten des Di- und Tetrahydronaphtalins s. oben.

Durch Chromsäure wird das Naphtalin (in Eisessiglösung) zu *α*-Naphtochinon: $C^{10}H^6O^2$, oxydiert; letzteres kristallisiert in gelben, bei 125° schmelzenden, chinonartig riechenden, mit Wasserdämpfen flüchtigen, rhombischen Tafeln. Braunstein und Schwefelsäure oxydieren das Naphtalin zu Dinaphtyl: $C^{10}H^7 . C^{10}H^7$, welches in glänzenden, bei 154° schmelzenden Blättchen kristallisiert.

Durch Erhitzen mit Formaldehyd, bei Gegenwart von Mineralsäuren, verwandelt sich das Naphtalin in eine harzähnliche, dem Bakelit (s. S. 1070) entsprechende Masse.

Das Naphtalin findet Verwendung zu Beleuchtungszwecken (Albocarbon, zum Carburieren von Leuchtgas), zur Darstellung von Phtalsäure, von Naphtalinverbindungen, von Naphtalinfarbstoffen (Magdalarot, Martiusgelb) usw., sowie als Schutzmittel gegen Motten.

Prüfung. Die Reinheit des als Antiseptikum zu arzneilichen Zwecken in sehr beschränktem Maße verwendeten Naphtalins ergibt sich zunächst durch die äußere Beschaffenheit, den Schmelzpunkt (80°), die vollständige Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion der alkoholischen Lösung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure im Wasserbad trete keine oder doch höchstens eine blaßrötliche Färbung auf: Harze, fremde Teerbestandteile.

α-Nitronaphtalin: $C^{10}H^7 . NO^2$, wird erhalten durch Anrühren von 1 Tl. gepulverten Naphtalins mit 5 Tln. kalter roher Salpetersäure (1,325 spez. Gew.), die zuvor mit 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure gemischt ist. Nachdem die wiederholt durch Zerreiben zerkleinerte Masse einige Tage mit der Säure in Berührung geblieben, wird das gebildete Nitronaphtalin mit Wasser gewaschen und schließlich aus heißem Alkohol oder Eisessig umkristallisiert. Es bildet gelbe, bei 61° schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Das *α*-Nitronaphtalin dient als „Entscheinungspulver“ zur Beseitigung des blauen Scheins des Petroleums, der Harzöle und Mineralöle.

β-Nitronaphtalin: $C^{10}H^7 . NO^2$, wird aus *β*-Nitronaphtylamin durch Diazotierung usw. (siehe S. 1057) erhalten. Gelbe, bei 79° schmelzende Nadeln.

Durch Einwirkung eines Gemisches aus konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure auf Naphtalin werden verschiedene Dinitronaphtaline: $C^{10}H^6(NO^2)^2$, bzw. Tri- und Tetranitronaphtaline (bei erhöhter Temperatur) gebildet. Diese Verbindungen finden wegen ihrer explosiblen Eigenschaften in der Sprengtechnik Verwendung.

α-Amidonaphtalin: $C^{10}H^7 . NH^2$, a-Naphtylamin, wird dargestellt entsprechend dem Anilin, s. S. 1045, durch Reduktion des *α*-Nitronaphtalins mittels Eisenpulver und Salzsäure. Nach vollendeter Umwandlung wird das gebildete Naphtylamin nach Zusatz von Ätzkalk durch direkte Destillation abgeschieden. Dasselbe wird ferner gebildet bei der Einwirkung von Chlorzink-Ammoniak auf *α*-Naphtol bei 250°. Es kristallisiert in farblosen, unangenehm riechenden, bei 50° schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Es siedet gegen 300°, sublimiert jedoch schon weit unterhalb dieser Temperatur. An der Luft färbt es sich braunrot. Mit Säuren vereinigt es sich zu leicht löslichen, kristallisierbaren Salzen. Oxydierende Agenzien, wie Eisenchlorid und Chromsäure, erzeugen in den Lösungen der Naphtylaminsalze einen blauen Niederschlag, der sich bald in ein purpurrotes Pulver von Oxynaphtylamin: $C^{10}H^7O . NH^2$, verwandelt. Das Naphtylamin dient zur Herstellung von Magdalarot, Martiusgelb und von anderen Naphtalinfarbstoffen.

Naphtionsäure: $C^{10}H^{6}(NH^{2})SO^{3}H + \frac{1}{2}H^{2}O$ (1,4), entsteht beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 130°. Weißes, in Wasser schwer lösliches Pulver. Arzneilich empfohlen.

β-Amidonaphtalin, β-Naphtylamin: $C^{10}H^{7}.NH^{2}$, wird durch Erhitzen von β-Naphtol mit Chlorzink-Ammoniak auf 210° (neben Dinaphtylamin: $[C^{10}H^{7}]^{2}NH$) gebildet. Glänzende, geruchlose, bei 112° schmelzende Blättchen, die mit Eisenchlorid usw. keine Blaufärbung geben.

Die beiden Naphtylamine werden durch Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung in flüssige Tetrahydronaphtylamine: $C^{10}H^{11}.NH^{2}$, verwandelt. Das salzsaure Tetrahydro-β-Naphtylamin: $C^{10}H^{11}.NH^{2}$, HCl, welches farblose, in Wasser leicht lösliche, gegen 237° schmelzende Kristalle bildet, zeigt nach Filehne mydriatische Wirkungen. Es ist als **„Thermin"** arzneilich empfohlen.

Von der Naphtalinmonosulfosäure: $C^{10}H^{7}.SO^{3}H$, existieren, wie bereits S. 1237 erwähnt, zwei Isomere, eine α- und eine β-Verbindung. Die α-Säure wird hauptsächlich gebildet, wenn man 4 Tle. Naphtalin mit 3 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 8 bis 10 Stunden auf 80° erhitzt; die β-Säure dagegen, wenn man gleiche Tle. Naphtalin und konzentrierte Schwefelsäure unter Umrühren mehrere Stunden lang auf 160° erhitzt. In letzterem Fall geht die anfangs gebildete α-Säure größtenteils in β-Säure über. Zur Trennung von α- und β-Säure verdünnt man das Reaktionsprodukt mit Wasser, filtriert vom unveränderten Naphtalin ab, neutralisiert in der Wärme mit Kreide, filtriert abermals und verdampft zur Kristallisation. Hierbei scheidet sich zunächst das schwerer lösliche Calciumsalz der β-Säure aus, während das Salz der α-Säure in der Mutterlauge verbleibt und erst bei weiterem Eindampfen auskristallisiert. Auch mittels der Baryum- oder auch der Bleisalze kann die Trennung beider Säuren bewirkt werden:

α-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Ca + 2H^{2}O$	erfordert	16,5	Tle. Wasser	und	19,5	Tle.	Alkohol,
α-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Ba + H^{2}O$	„	87	„	„	350,5	„	„
α-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Pb + 3H^{2}O$	„	27	„	„	11	„	„
β-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Ca$	„	76	„	„	437	„	„
β-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Ba + H^{2}O$	„	290	„	„	1950	„	„
β-$(C^{10}H^{7}.SO^{3})^{2}Pb + H^{2}O$	„	115	„	„	305	„	„

zur Lösung (Merz).

Die freie α-Säure ist eine zerfließliche Masse, die freie β-Säure eine blätterig-kristallinische, sich wie Talk anfühlende, nicht zerfließliche Masse.

Auch von den Hydroxylderivaten des Naphtalins: $C^{10}H^{7}.OH$, den Naphtolen, ist eine α- und eine β-Modifikation bekannt. Dieselben werden gebildet beim Schmelzen der Natriumsalze der entsprechenden Naphtalinmonosulfosäure (durch Umsetzung der Calciumsalze durch Natriumcarbonat darzustellen) mit der doppelten Menge Ätznatron, dem eine zur Lösung eben genügende Menge Wasser zugesetzt ist (Eller, Schaeffer). Die so erhaltene Schmelze wird alsdann in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt, die ausgeschiedenen Naphtole gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Die weitere Reinigung kann durch Umkristallisation aus kochendem Wasser oder durch Destillation oder durch Sublimation bewirkt werden.

Die Naphtole zeigen im allgemeinen ein ähnliches Verhalten wie die einatomigen Phenole (s. S. 1066), jedoch ist in denselben die OH-Gruppe leichter beweglich. Durch Erhitzen mit Ammoniak gehen die Naphtole leicht in Naphtylamine über; auch lassen sich dieselben leichter in Äther und in Ester verwandeln als die Phenole.

Das α-**Naphtol**: $C^{10}H^7.OH$, findet sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer (K. Schulze). Synthetisch wird es erhalten durch Erhitzen von Phenylisocrotonsäure: $C^6H^5.C^4H^5O^2$, auf ihren Siedepunkt (s. S. 1235).

Das α-Naphtol kristallisiert in farblosen, seideglänzenden, bei 95° schmelzenden, phenolartig riechenden Nadeln. Es siedet gegen 280°, sublimiert aber schon bei gelindem Erwärmen und ist auch mit den Wasserdämpfen flüchtig. In Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Äther. Chlorkalklösung färbt seine wässerige Auflösung violett. Eisenchlorid scheidet aus der wässerigen Lösung einen weißen, bald violett werdenden Niederschlag von α-Dinaphtol: $C^{20}H^{12}(OH)^2$ (Schmelzp. 300°), ab. Wird 0,1 g α-Naphtol in wenig Natronlauge gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Formaldehydlösung versetzt und das Gemisch alsdann erwärmt, so tritt zunächst eine grüne, rasch in Blau übergehende Färbung ein. β-Naphtol gibt diese Reaktion nicht (Dané). Auch bei einem Gemisch von α- und β-Naphtol tritt diese Reaktion nicht ein. Mit Pikrinsäure verbindet sich das α-Naphtol zu einer in orangeroten Nadeln kristallisierenden Verbindung: $C^{10}H^7.OH + C^6H^2(NO^2)^3.OH$. Chlorwasser ruft in der wässerigen α-Naphtollösung einen weißen Niederschlag hervor, der sich in Ammoniak mit bläulicher Farbe wieder löst. Über das Verhalten gegen Schwefelsäure und Eisenchlorid, sowie gegen Chloralhydrat siehe β-Naphtol; über das Verhalten gegen Chloroform und Kalilauge s. S. 170. Durch Einwirkung von Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung geht das α-Naphtol in Tetrahydro-α-Naphtol: $C^{10}H^{11}.OH$, über; naphtalinähnliche, bei 69° schmelzende Tafeln, welche noch phenolartigen Charakter besitzen.

Die Alkyläther des Naphtols entstehen durch Einwirkung von Jodalkyl auf trockenes Naphtolnatrium: $C^{10}H^7.ONa$, sowie beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Naphtol, Alkohol und Schwefelsäure auf 140°.

α-Naphtolmethyläther: $C^{10}H^7.OCH^3$, ist eine bei 258° siedende Flüssigkeit; das gleiche ist der Fall bei dem α-Naphtoläthyläther: $C^{10}H^7.OC^2H^5$, welcher bei 272° siedet.

Das Nitro-α-Naphtol: $C^{10}H^6(NO^2).OH$, erhalten durch Kochen von Nitronaphtylamin mit alkoholischer Kalilauge oder durch Einwirkung von Luft auf ein Gemisch von Nitronaphtalin, Kalilauge und Ätzkalk, kristallisiert in gelben, bei 164° schmelzenden Nadeln. Sein Natriumsalz diente zeitweilig als gelber Farbstoff — Campobellogelb —. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht das Nitro-α-Naphtol in das Hydrochlorid des Amido-α-Naphtols: $C^{10}H^6(NH^2).OH$, über. Das freie Amido-α-Naphtol ist sehr unbeständig.

α-Amido-α-Naphtoldisulfosäure: $C^{10}H^4(NH^2)(OH)(SO^3H)^2$, ist von H. Erdmann als Reagens auf salpetrige Säure im Trinkwasser empfohlen. 50 ccm des zu prüfenden Wassers sollen mit 5 ccm einer salzsauren Sulfanilsäurelösung (2 g sulfanilsaures Natrium, s. S. 1047, zu 1000 ccm) versetzt und nach 10 Minuten weiter mit 0,5 g der Amido-Naphtoldisulfosäure in fester Form (als saures Alkalisalz) vermischt werden. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure soll eine bordeauxrote Färbung, welche in einer Stunde ihre volle Intensität erreicht, eintreten.

Dinitro-α-Naphtol: $C^{10}H^5(NO^2)^2.OH$, kann ebensowenig wie das Mononitro-α-Naphtol durch direkte Nitrierung von α-Naphtol erhalten werden. Es entsteht beim Erwärmen von Naphtylamin, Naphtolsulfosäure und von salzsaurem Diazonaphtalin (aus salzsaurem Naphtylamin und salpetriger Säure darstellbar) mit Salpetersäure. Es kristallisiert in gelben, bei 138° schmelzenden Nadeln. Sein Natrium- und Calciumsalz dient als gelber Farbstoff — Martiusgelb, Manchestergelb, Naphtalingelb —. Das

Kaliumsalz der Dinitro-α-Naphtolsulfosäure: $C^{10}H^4(NO^2)^2(OK)SO^3K$, dient als Naphtolgelb in der Färberei.

Rauchende Salpetersäure führt das Dinitronaphtol in Trinitronaphtol: $C^{10}H^4(NO^2)^3.OH$ (Naphtalinpikrinsäure), über (Schmelzp. 190°), dessen Salze noch schöner gelb färben als die des Dinitronaphtols.

β-Naphtol: $C^{10}H^7.OH$.

Molekulargewicht: 144 (*144,06 O = 16*).
(In 100 Tln., C: 83,30; H: 5,59; O: 11,11.)
Beta-Naphtolum, Isonaphtol.

Das β-Naphtol, welches sich in kleiner Menge im Steinkohlenteer findet (K. Schulze), kristallisiert in kleinen, weißen, glänzenden, rhombischen, fast geruchlosen, bei 123° schmelzenden Blättchen. Es siedet gegen 290° und läßt sich leicht sublimieren. Das β-Naphtol löst sich in etwa 100 Tln. kalten und in 75 Tln. heißen Wassers, dagegen ist es leicht löslich in Alkohol und in Äther. Chlorkalklösung ruft in der wässerigen β-Naphtollösung keine Färbung hervor. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen β-Naphtollösung zunächst eine grünliche Färbung hervor; nach einiger Zeit erfolgt eine Abscheidung weißer Flocken von β-Dinaphtol: $C^{20}H^{12}(OH)^2$ (Schmelzp. 218°). Ammoniak, Kalilauge, Kalkwasser usw. rufen in der wässerigen Lösung des β-Naphtols eine violette Fluoreszenz hervor; Chlorwasser erzeugt eine weiße Trübung, die auf Zusatz von Ammoniak, unter Grünfärbung der Mischung, wieder verschwindet. Mit Pikrinsäure liefert das β-Naphtol ebenfalls ein orangerotes Pikrat. Wird das β-Naphtol mit der vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure einige Zeit auf 80 bis 100° erwärmt, die Lösung hierauf mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und dann mit Bleiweiß neutralisiert, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid violett gefärbt. α-Naphtol liefert unter diesen Bedingungen eine schöne grüne Färbung. Wird β-Naphtol mit der 25fachen Menge Chloralhydrat 10 Minuten lang im Wasserbad erwärmt, so nimmt die Mischung eine tiefblaue Farbe an; α-Naphtol liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen eine rubinrote Färbung. Alkohol löst das Reaktionsprodukt im ersteren Fall mit blauer, im letzteren mit roter Farbe (L. Reuter).

Gibt man zu 0,1 g β-Naphtol etwa 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung und alsdann Natronlauge im Überschuß, so resultiert eine klare, ungefärbte Flüssigkeit; α-Naphtol liefert unter den gleichen Bedingungen eine trübe, intensiv violett gefärbte Lösung (Jorissen).

Durch Einwirkung von Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung geht das β-Naphtol in zwei isomere Tetrahydro-β-Naphtole: $C^{10}H^{11}.OH$, über, von denen das eine, welches die OH-Gruppe in dem nicht hydrierten Benzolkern enthält, weiße, bei 58° schmelzende Nadeln von phenolartigem Charakter bildet, wogegen das andere, welches die OH-Gruppe in dem hydrierten Benzolkern enthält, ein zähflüssiges, salbeiartig riechendes Öl ohne phenolartigen Charakter ist. Letzteres ähnelt dem Borneol, Menthol und anderen alkoholartigen Verbindungen.

Prüfung. Die Reinheit des β-Naphtols ergibt sich durch die Farbe, den Schmelzpunkt, die vollständige Flüchtigkeit, die neutrale Reaktion und durch das im vorstehenden erörterte Verhalten gegen Chlorkalk, Eisenchlorid und $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung. In Ammoniakflüssigkeit löse es sich vollständig (1 : 50) auf zu einer nur blaßgelblich gefärbten Flüssigkeit.

Arzneilich finden die Naphtole, besonders das β-Naphtol (Kaposi), ihrer phenolartigen Eigenschaften wegen eine beschränkte Anwendung, da-

gegen dienen sie in ausgedehntem Maße zur Herstellung zahlreicher Farbstoffe (s. Teerfarben).

β-Naphtolnatrium: $C^{10}H^7.ONa$, **Mikrocidin,** durch Eindampfen von *β*-Naphtol mit ausgekochter Natronlauge in äquivalenten Mengen bei möglichstem Luftabschluß darstellbar, bildet ein weißes, leicht veränderliches Pulver, welches sich in 3 Tln. Wasser löst. Antiseptikum.

β-Naphtolwismut: $C^{10}H^7.O(BiO)$?, *Bismuthum β-naphtolicum*, **Orphol,** ist ein hellbraunes, in Wasser unlösliches Pulver.

β-Naphtolquecksilber: $[C^{10}H^7.O]^2Hg$(?), *Hydrargyrum β-naphtolicum*, durch Fällen von Quecksilberoxydnitratlösung mit *β*-Naphtolnatriumlösung darstellbar, bildet ein gelbliches, in Wasser unlösliches Pulver.

β-Naphtolquecksilberacetat ist ein weißes, kristallinisches, der Phenol- und Thymolverbindung ähnliches Pulver.

β-Naphtolcarbonat: $CO{<}^{O.C^{10}H^7}_{O.C^{10}H^7}$, *β-Naphtolum carbonicum*, durch Einwirkung von $COCl^2$ auf trockenes *β*-Naphtolnatrium und Umkristallisieren des mit Wasser ausgewaschenen Reaktionsproduktes aus Alkohol darstellbar, bildet glänzende, in Wasser unlösliche, in Alkohol schwer lösliche Blättchen, welche bei 176° schmelzen. Arzneilich empfohlen.

Dijod-*β*-Naphtol, Naphtol-Aristol, bildet ein grüngelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform ist. Wird ähnlich wie das Aristol (siehe S. 1099) dargestellt.

β-Naphtol-*α*-sulfosaures Calcium: $[C^{10}H^6(OH)SO^3]^2Ca + 3H^2O$, **Asaprol, Abrastol,** wird als Antiseptikum arzneilich und technisch empfohlen. Zur Darstellung dieses Salzes wird *β*-Naphtol (10 Tle.) mit konzentrierter Schwefelsäure (8 Tle.) im Wasserbad erwärmt, bis sich die Masse in Wasser klar löst, das Reaktionsprodukt dann mit Wasser verdünnt, heiß mit Calciumcarbonat gesättigt und nach dem Filtrieren zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand läßt sich alsdann das *β*-naphtolsulfosaure Calcium durch Ausziehen mit heißem Alkohol isolieren. Weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver, welches leicht in Wasser und auch in Alkohol löslich ist. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blau (Bang, Stackler, Dulief).

Zum Nachweis von Abrastol im Wein schüttele man 50 ccm Wein mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 25 g Bleisuperoxyd fünf Minuten lang, filtriere alsdann und schüttele hierauf das klare Filtrat mit 1 ccm Chloroform. Bei Gegenwart von Abrastol nimmt letzteres eine gelbe Farbe an. Wird der Chloroformauszug bei mäßiger Wärme verdunstet und der gelbe Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, so tritt eine Grünfärbung ein (nach L. Briand noch bei Gegenwart von 0,01 bis 0,02 g Abrastol).

β-Naphtoldisulfosaures Aluminium: $[C^{10}H^5(OH)(SO^3)^2]^3Al^2$, **Alumnol,** durch Umsetzung von *β*-naphtoldisulfosaurem Baryum mit Aluminiumsulfat darstellbar, bildet ein weißes, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches, antiseptisch wirkendes Pulver. Die Lösungen des Alumnols zeigen blaue Fluoreszenz.

Das Natriumsalz einer Amido-*β*-Naphtolsulfosäure: $C^{10}H^5(NH^2)(OH)SO^3Na$, dient unter dem Namen **Eikonogen** als photographischer Entwickler[1]).

---

[1]) Das für die gleichen Zwecke angewendete **Ortin** soll eine Verbindung von 2 Mol. Methyl-o-Amidophenol: $C^6H^4(OH)NH.CH^3$, und 1 Mol. Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$, sein.

β-Naphtolmethyläther: $C^{10}H^7.OCH^3$, **Nerolin**, bildet farblose, bei 72° schmelzende Blättchen von orangeblütenartigem Geruch, welche wenig löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther sind. Der β-Naphtoläthyläther: $C^{10}H^7.OC^2H^5$, bildet eine ananasartig riechende, bei 37° schmelzende Masse; Siedep. 274 bis 275°. Über die Darstellung dieser Äther s. S. 1240.

Lactyl-β-Naphtol: $C^{10}H^7.OC^3H^5O^2$, **Lactol**, durch Erhitzen äquivalenter Mengen von β-Naphtolnatrium und milchsaurem Natrium mit $POCl^3$ auf 120 bis 125°, Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Umkristallisieren des Ungelösten aus Alkohol darstellbar. Farblose, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Kristalle. Darmantiseptikum.

Benzoyl-β-Naphtol: $C^{10}H^7.OC^7H^5O$, **Benzonaphtol**, wird erhalten durch Erhitzen von äquivalenten Mengen von β-Naphtol mit Benzoylchlorid zunächst auf 125° und schließlich eine halbe Stunde lang auf 175°. Das resultierende Produkt wird alsdann mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, geruch- und geschmacklose, bei 110° schmelzende Nadeln, die sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform lösen. Natronlauge von 2 Proz. löst das Benzoylnaphtol bei gewöhnlicher Temperatur nicht: Unterschied vom β-Naphtol.

Über Betol und Alphol s. S. 1183.

Als **„Epicarin“** wird die β-Naphtol-Oxytoluylsäure: $C^6H^3(OH)(CO.OH)CH^2.C^{10}H^6.OH$, als Antiseptikum gegen Hautparasiten in zwei Marken: *Epicarinum purum* und *Epicarinum veterinarium*, in den Handel gebracht. Das reine Epicarin bildet farblose, bei 199° schmelzende Nädelchen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Das rohe Epicarin ist ein rötliches Pulver (Eichengrün).

Das Dioxynaphtalin: $C^{10}H^6(OH)^2$, und das Trioxynaphtalin: $C^{10}H^5(OH)^3$, sind in zahlreichen isomeren Modifikationen bekannt. Dieselben zeigen ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Benzolderivate.

Zwei Trioxynaphtaline, das α- und das β-Hydrojuglon, finden sich in den grünen Walnußschalen vor (F. Mylius) und lassen sich daraus leicht durch Ausziehen mit Wasser, unter Zusatz von etwas Salzsäure und Zinnchlorür gewinnen. Die erzielten Auszüge sind hierauf wiederholt mit Äther auszuschütteln und der Verdunstungsrückstand des Ätherextrakts mit Chloroform zu behandeln, worin α-Hydrojuglon unlöslich, β-Hydrojuglon leicht löslich ist.

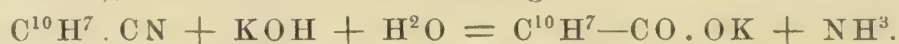
Das α-**Hydrojuglon** bildet farblose Blättchen oder Nadeln, die bei 169° schmelzen. In kaltem Wasser ist es schwer löslich (1 : 200), leicht löslich in Alkohol und Äther. An der Luft oxydiert es sich rasch zu **Juglon**: $C^{10}H^5(OH)\{O^2$, Nucin, Regianin, Oxy-α-Naphtochinon, welches orangegelbe, bei 150° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet, die kaum in Wasser, schwer in Alkohol, leicht in Äther und Chloroform, sowie in Kalilauge (mit violetter Farbe) löslich sind. Beim Destillieren geht das α-Hydrojuglon in β-Hydrojuglon über.

β-**Hydrojuglon** kristallisiert in glänzenden, in Wasser und in Alkohol schwer löslichen, dünnen Tafeln, die mit Wasserdämpfen flüchtig sind (Schmelzp. 97°). An der Luft und unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln geht es nicht in Juglon über. Durch Kochen mit Salzsäure enthaltendem Alkohol wird es in α-Hydrojuglon verwandelt. Durch Eisenchlorid wird es blutrot gefärbt.

Das Naphtalin liefert zwei Naphtochinone, von denen das eine (α) als ein Parachinon (1, 4), das andere (β) als ein Orthochinon (1, 2) zu betrachten

ist (s. S. 1113). Über α-Naphtochinon: $C^{10}H^{6}\{O^{2}$, s. S. 1238. β-Naphtochinon: $C^{10}H^{6}\{O^{2}$, entsteht durch Oxydation von Amido-β-Naphtol; rote, geruchlose, bei 115 bis 120° schmelzende, nicht flüchtige Nadeln. 2-Oxy-α-Naphtochinon: $C^{10}H^{5}(OH)\{O^{2}$ (Naphtalinsäure), entsteht durch Erhitzen von salzsaurem Diimidonaphtol: $C^{10}H^{5}(NH)^{2}.OH$ (durch Einwirkung von Luft oder Eisenchlorid auf Diamido-α-Naphtol: $C^{10}H^{5}(NH^{2})^{2}.OH$, darstellbar), mit verdünnter Salzsäure auf 120°. Es bildet gelbe, bei 189° schmelzende Nadeln. Dioxy-α-Naphtochinon: $C^{10}H^{4}(OH)^{2}\{O^{2}$ (Naphtazarin, Naphtalizarin), zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Alizarin aus Anthracen. Es entsteht durch Eintragen von α-Dinitronaphtalin: $C^{10}H^{6}(NO^{2})^{2}$, und granuliertem Zink in ein auf 200° erhitztes Gemisch von konzentrierter und rauchender Schwefelsäure. Es sublimiert in roten Nadeln mit grünem Metallglanz. In Alkohol löst es sich mit roter, in Ammoniak mit blauer Farbe. In seinen Lösungen erzeugen Kalk- und Barytwasser violettblaue, Bleiessig blaue, Eisensalze schwarze, Alaun carmoisinrote Fällungen.

Von den Naphtalinmonocarbonsäuren: $C^{10}H^{7}—CO.OH$, sind zwei isomere Modifikationen, die α- und β-Naphtoesäure, bekannt. Dieselben werden dargestellt durch Kochen von α- bzw. β-Cyannaphtalin: $C^{10}H^{7}.CN$ (Naphtonitril), mit alkoholischer Kalilauge:



$$C^{10}H^{7}.CN + KOH + H^{2}O = C^{10}H^{7}—CO.OK + NH^{3}.$$

Nach beendeter Umsetzung wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedene Naphtoesäure ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen und aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Die zur Naphtoesäuredarstellung erforderlichen Cyannaphtaline werden gewonnen durch trockene Destillation eines innigen Gemenges von 2 Tln. naphtalinsulfosauren Natriums und 1 Tl. Cyankalium. Das α-naphtoesaure Kalium entsteht auch beim Schmelzen von α-naphtalinsulfosaurem Kalium mit ameisensaurem Kalium.

Die α-**Naphtoesäure**: $C^{10}H^{7}—CO.OH$, kristallisiert in farblosen, bei 160° schmelzenden, sublimierbaren Nadeln, die in kochendem Wasser schwer, in heißem Alkohol leicht löslich sind.

Die β-**Naphtoesäure**: $C^{10}H^{7}—CO.OH$ (Isonaphtoesäure), kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, sublimierbaren, bei 182° schmelzenden Nadeln, welche schwer in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Beim Erhitzen mit Ätzbaryt zerfallen beide Naphtoesäuren in Naphtalin und Kohlensäure.

Die beiden Naphtoesäuren finden an Stelle von Benzoesäure in der Anilinfarbenfabrikation Verwendung. α-Naphtoesäure ist auch als Antiseptikum arzneilich empfohlen.

Oxynaphtoesäuren: $C^{10}H^{6}(OH)—CO.OH$, Naphtolcarbonsäuren, welche die OH- und die CO.OH-Gruppe benachbart enthalten, werden aus α- und β-Naphtolnatrium, entsprechend der Darstellung der Salicylsäure, durch Einwirkung von Kohlensäureanhydrid gewonnen. Nadelförmige, bei 186° bzw. 156° schmelzende Kristalle. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt. Als Antiseptika empfohlen.

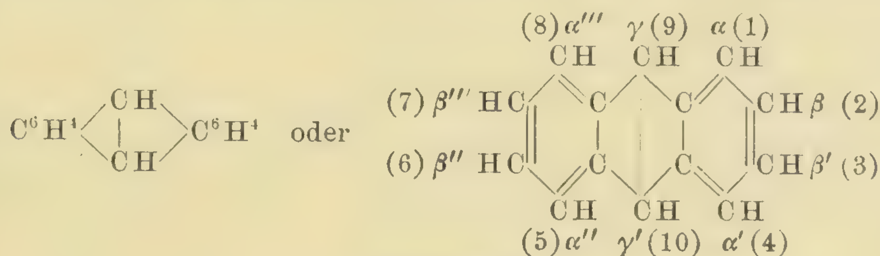
α-Methylnaphtalin: $C^{10}H^{7}.CH^{3}$, und β-Methylnaphtalin: $C^{10}H^{7}.CH^{3}$, finden sich im Steinkohlenteer (K. Schulze); farbloses, bei 241° siedendes Öl bzw. farblose, bei 32,5° schmelzende Blättchen. 1,4-Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^{6}(CH^{3})^{2}$, findet sich ebenfalls im Steinkohlenteer; Siedepunkt 262°.

Äthylennaphtalin: $C^{10}H^{6}:C^{2}H^{4}$ (Acenaphten), ist in den bei 260 bis 280° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers enthalten (Berthelot). Es

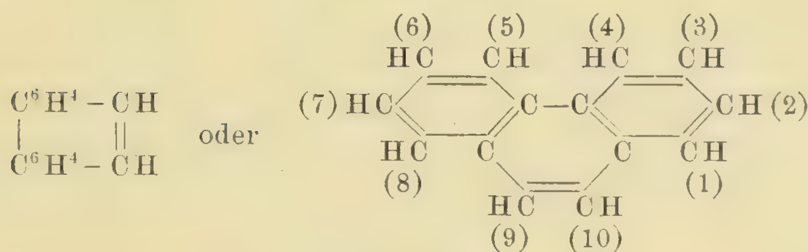
bildet sich beim Leiten von Äthylnaphtalin: $C^{10}H^7 . C^2H^5$, oder von einem Gemenge aus Benzol und Äthylendampf durch glühende Röhren. Es kristallisiert in farblosen, bei 95° schmelzenden Nadeln. Bei der Oxydation liefert es 1, 8-Naphtalsäure: $C^{10}H^6(CO.OH)^2$, feine Nadeln, die bei 140 bis 150°, ohne zu schmelzen, in Naphtalsäureanhydrid: $C^{10}H^6 \left\{ \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle O$, übergehen; letzteres schmilzt bei 266°. Über schwach glühendes Bleioxyd geleitet, geht das Acenaphten in Acenaphtylen: $C^{10}H^6 : C^2H^2$, über, welches in gelblichweißen, bei 92 bis 93° schmelzenden, schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimierenden Tafeln kristallisiert.

c) Verbindungen der Anthracen- und Phenanthrengruppe.

Die Verbindungen dieser Gruppe leiten sich von den beiden isomeren, im Steinkohlenteer enthaltenen Kohlenwasserstoffen $C^{14}H^{10}$, dem Anthracen und dem Phenanthren, ab. Aus ihrem Verhalten und ihren Bildungsweisen geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß auch diese Kohlenwasserstoffe, ähnlich wie das Naphtalin, in naher Beziehung zum Benzol stehen und ihre Konstitution durch nachstehende Formeln auszudrücken ist:



Anthracen



Phenanthren.

Beide Kohlenwasserstoffe enthalten somit je zwei Benzolkerne, die je durch die Gruppe C^2H^2 zusammengehalten werden. Während jedoch im Anthracen die Verbindung der beiden Benzolreste C^6H^4 nur durch $>CH-CH<$ geschieht, sind dieselben im Phenanthren mit einer Affinitätseinheit direkt miteinander verbunden und außerdem noch durch $-CH{=}CH-$ zusammengehalten.

Anthracen: $C^{14}H^{10}$.

Das Anthracen findet sich in den von 310 bis 360° übergehenden Anteilen des Steinkohlenteers (Dumas, Laurent), sowie im Stuppfett von Idria (Goldschmiedt). Künstlich wird es gewonnen durch Erhitzen von Benzylchlorid mit $AlCl^3$ (Perkin), oder mit Wasser (Limpricht) auf 190° (neben Dibenzyl); beim Leiten von Benzyltoluol durch ein glühendes Rohr oder über erhitztes Bleioxyd (Behr, Dorp); beim Erhitzen von Phenyltolylketon: $C^6H^5-CO-C^7H^7$, mit Zinkstaub (Elbs); bei der Einwirkung von $AlCl^3$ auf ein Gemisch von Benzol mit Methylenchlorid (Friedel, Crafts) oder mit Acetylendibromid oder mit Acetylentetrabromid (Anschütz), sowie bei der Einwirkung der Glühhitze auf viele organische Verbindungen.

Zur Gewinnung des Anthracens wird der zwischen 310 und 360° übergehende Anteil des Steinkohlenteers abgekühlt, die ausgeschiedene feste Masse durch starkes Auspressen von anhaftendem Öl befreit und die zerkleinerten Preßrückstände wiederholt bei gelinder Wärme mit Acetonöl oder Petroleumbenzin (zur Entfernung von Phenanthren, Acenaphten usw.) digeriert. Zur weiteren Reinigung unterwirft man das Anthracen der Sublimation, indem man durch die geschmolzene Masse einen schwachen Dampfstrahl treibt und die Anthracendämpfe in Kammern als feine weiße Blättchen verdichtet. Um letzteres Produkt in vollständig reinen Zustand zu verwandeln, bedarf es noch einer wiederholten Umkristallisation aus Benzol oder aus kochendem Alkohol.

Das Anthracen bildet farblose, blau fluoreszierende, bei 216° schmelzende, monokline Tafeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in heißem Benzol sind. Es siedet gegen 350°, sublimiert jedoch schon bei niedrigerer Temperatur. Mit Pikrinsäure verbindet es sich zu der in roten Nadeln kristallisierenden Verbindung [$C^{14}H^{10} + 2\,C^6H^2(NO^2)^3 . OH$]. Beim Stehen einer kalt gesättigten Lösung des Anthracens in Benzol im Sonnenlicht scheidet sich Paranthracen: $(C^{14}H^{10})^n$, in farblosen, bei 244° schmelzenden Tafeln aus. Beim Schmelzen geht letzteres wieder in gewöhnliches Anthracen über.

In rauchender Schwefelsäure löst sich das Anthracen bei 100° unter Bildung zweier isomerer α- und β-Disulfosäuren: $C^{14}H^8(SO^3H)^2$. Salpetersäure erzeugt kein Nitroanthracen, sondern nur Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$, und Dinitroanthrachinon: $C^{14}H^6(NO^2)^2\{O^2$. Chlor und Brom führen das Anthracen, je nach der Art der Einwirkung, in Additions- und in Substitutionsprodukte über. Durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung wird es in Anthracendihydrür: $C^{14}H^{12}$ (Schmelzp. 108,5°), durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 220° in Anthracenhexahydrür: $C^{14}H^{16}$ (Schmelzp. 63°), verwandelt. Oxydierende Agenzien führen das Anthracen in Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$, über.

Von den Monosubstitutionsprodukten des Anthracens existieren, da die Stellungen 1, 4, 5 und 8 (α), 2, 3, 6 und 7 (β), 9 und 10 (γ) untereinander gleichwertig sind, je drei Isomere, welche man als α-, β- und γ-Derivate (s. S. 1245) unterscheidet. Durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch gleiche Elemente oder gleiche Atomgruppen können zehn isomere Disubstitutionsprodukte gebildet werden. Von diesen zahlreichen Abkömmlingen des Anthracens sind besonders das Anthrachinon und seine Derivate von Interesse.

1- und 2-Oxyanthracen bzw. α- und β-Anthrol entstehen aus den entsprechenden Anthracenmonosulfosäuren durch Schmelzen mit Kalihydrat. Gelbliche, den Naphtolen ähnliche Blättchen, welche bei 152° bzw. bei 200° schmelzen.

Anthrachinon: $C^{14}H^8\{O^2$ (Diphenylenketon: $C^6H^4<^{CO}_{CO}>C^6H^4$), bildet sich beim Erwärmen von Anthracen, Anthracenhydrür, Dichlor- und Dibromanthracen mit Salpetersäure oder Chromsäure. Synthetisch wird es u. a. erzeugt durch Oxydation von flüssigem Phenyltolylketon: $C^6H^5—CO—C^7H^7$, mit Chromsäure oder beim Leiten desselben über erhitztes Bleioxyd (Behr, van Dorp); beim Erhitzen von Phtalsäurechlorid: $C^6H^4(COCl)^2$, mit Benzol und Zinkstaub auf 220° (Friedel, Crafts); beim Erhitzen von Ortho-Benzoylbenzoesäure: $(C^6H^5 . CO) . C^6H^4—CO . OH$, mit P^2O^5 auf 200° (Ullmann, Behr, van Dorp), sowie in kleiner Menge bei der Darstellung des Benzophenons aus benzoesaurem Calcium (Kekulé, Franchimont).

Zur Darstellung löst man 1 Tl. reinen Anthracens in 10 Tln. Eisessig, erwärmt die Lösung und fügt ihr allmählich 2 Tle. gepulverten Kaliumdichromats oder 1,4 Tle. Chromsäureanhydrid, welches zuvor in etwas Eisessig gelöst ist, zu. Läßt die Reaktion nach, so ist sie durch Erwärmung auf dem Wasserbad zu unterstützen. Ist die Oxydation beendet, so verdünnt man die tief grün gefärbte Flüssigkeit mit Wasser, wäscht das ausgeschiedene Anthrachinon aus, trocknet es und reinigt es durch Sublimation oder durch Umkristallisation aus Benzol. Zur technischen Darstellung des als Ausgangsmaterial für die Alizarinfabrikation dienenden Anthrachinons wendet man Anthracen von 60 bis 85 Proz. $C^{14}H^{10}$ an und bewirkt die Oxydation der fein gemahlenen, mit Wasser angerührten Masse durch eine berechnete Menge von Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure. Die Reinigung des Rohanthrachinons geschieht meist durch Erhitzen desselben mit der zwei- bis dreifachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 100 bis 110°, bis eine vollständige Lösung erzielt ist. Nach dem Erkalten kristallisiert das Anthrachinon unverändert aus, während die Beimengungen als Sulfosäuren in Lösung bleiben.

Auch durch Oxydation von Anthracen mit Cerisulfat und Schwefelsäure von 20 Proz. soll Anthrachinon dargestellt werden (Höchster Farbwerke).

Das Anthrachinon bildet, durch Sublimation gereinigt, glänzende, gelbe, bei 277° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in siedendem Benzol sind. Es ist sehr beständig gegen Oxydationsmittel. Schweflige Säure reduziert es (abweichend von anderen Para-Chinonen) nicht; beim Erhitzen mit Jodwasserstoff oder mit Zinkstaub geht es in Anthracen über. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Benzoesäure.

Tetranitroanthrachinon: $C^{14}H^{4}(NO^{2})^{4}\}O^{2} + H^{2}O$ (?), Aloetinsäure. Zur Darstellung der Aloetinsäure werden die Mutterlaugen und Waschwässer, welche bei der Bereitung des chrysaminsauren Kaliums (siehe S. 1251) resultieren, mit Baryumacetatlösung im Wasserbade eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich dann aloetinsaures Baryum in warzenförmigen Kristallkrusten aus, welche mit kaltem Wasser abzuwaschen und mit verdünnter Salpetersäure in der Kälte zu zerlegen sind (Finckh). Die Aloetinsäure bildet ein kristallinisches, orangefarbenes Pulver, welches wenig in Wasser, leicht in Alkohol löslich ist. Ätzalkalien lösen sie mit roter, Ammoniak mit violetter Farbe. Nach Oesterle und Riat besteht die Aloetinsäure im wesentlichen aus Trinitro-Aloeemodin: $C^{15}H^{7}(NO^{2})^{3}O^{5}$.

Oxyanthrachinone: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, sind in zwei Isomeren bekannt: 1-Oxyanthrachinon oder Erythrooxyanthrachinon und 2-Oxyanthrachinon.

Das 1-Oxyanthrachinon oder Erythrooxyanthrachinon: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine Lösung von 1-Amidoanthrachinon in konzentrierter Schwefelsäure. Es kristallisiert in gelbroten, sublimierbaren, bei 190 bis 191° schmelzenden Nadeln, welche in verdünntem Ammoniak löslich sind. Mit Kalk- und Barytwasser liefert es eine dunkelrote, unlösliche Verbindung.

2-Oxyanthrachinon: $C^{14}H^{7}(OH)\{O^{2}$, findet sich in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (Perkin, Hummel). Dasselbe entsteht beim vorsichtigen Schmelzen von Bromanthrachinon: $C^{14}H^{7}Br\{O^{2}$, oder von Anthrachinonmonosulfosäure: $C^{14}H^{7}(SO^{3}H)\{O^{2}$, mit Kalihydrat, beim Erhitzen von Phenol und Phtalsäureanhydrid mit konzentrierter Schwefelsäure (neben Erythrooxyanthrachinon), sowie beim allmählichen Eintragen von 2 Tln. Ammoniumpersulfat in eine Lösung von 1 Tl. Anthrachinon in 10 Tln.

konzentrierter Schwefelsäure. Es bildet sublimierbare gelbe Nadeln oder Blättchen, welche sich in Ätzalkalien, sowie in Kalk- und Barytwasser mit rotbrauner Farbe lösen. Es schmilzt bei 323°.

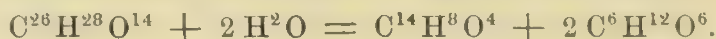
Bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat gehen beide Oxyanthrachinone unter Entwickelung von Wasserstoff in Alizarin über.

Dioxyanthrachinone: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$, existieren der Theorie nach zehn isomere. Von diesen Dioxyanthrachinonen, sowie auch von den Polyoxyanthrachinonen finden diejenigen, welche zwei OH-Gruppen in der 1, 2-Stellung enthalten, als Beizenfarbstoffe technische Verwendung, da sie sich mit Metalloxyden zu unlöslichen, sehr beständigen, auf der Faser haftenden Farbenlacken verbinden.

1. Alizarin: $C^{14}H^{6}(OH)^{2}\{O^{2}$.

(1, 2- oder Ortho-Dioxyanthrachinon, Krapprot.)

Das Alizarin ist als solches in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (Chaywurzel), neben Alizarinmethyläther: $C^{14}H^{6}(OH)(O.CH^{3})\{O^{2}$, sowie in alter Krappwurzel enthalten. Die frische Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthält kein fertig gebildetes Alizarin, sondern nur ein Glycosid, die Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$ (s. Glycoside), welches erst bei der Behandlung mit verdünnten Säuren oder Alkalien, sowie durch Einwirkung von Fermenten in Alizarin und Traubenzucker gespalten wird:



$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^{2}O = C^{14}H^{8}O^{4} + 2C^{6}H^{12}O^{6}.$$

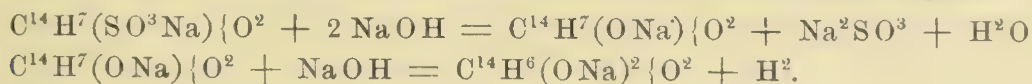
Die gleiche Zersetzung findet auch schon in der Krappwurzel statt, wenn dieselbe längere Zeit an der Luft liegt. Künstlich wurde das Alizarin i. J. 1868 von Graebe und Liebermann durch Schmelzen von Dibromanthrachinon mit Kalihydrat erhalten. Auch durch Schmelzen von Monobromanthrachinon, von Anthrachinonmono- und -disulfosäure, sowie von Oxyanthrachinon mit Kalihydrat wird dasselbe gebildet. Die obigen Monosubstitutionsprodukte des Anthrachinons liefern bei längerem Schmelzen mit Kalihydrat ebenfalls Alizarin, da hierbei ein Wasserstoffatom des Anthrachinons unter Entwickelung von Wasserstoff direkt gegen OH ausgetauscht wird. Alizarin wird ferner gebildet beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Brenzcatechin und konzentrierter Schwefelsäure (Baeyer), sowie beim Versetzen einer Lösung von 1 Tl. Anthrachinon in 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure mit 6 bis 7 Tln. Ammoniumpersulfat (Wacker).

Zur Darstellung des Alizarins aus Krapp benutzt man am geeignetsten alte gemahlene Krappwurzel oder besser noch die Krappblumen (durch Macerieren von gemahlener Krappwurzel mit verdünnter Schwefelsäure und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser darstellbar) oder das Garancin, ein den Krappblumen ähnliches Krapppräparat, welches die färbenden Bestandteile der Krappwurzel in konzentrierter oder leichter ausziehbarer Gestalt enthält. Um das Garancin darzustellen, übergießt man fein gemahlenen, mit Wasser befeuchteten Krapp mit $^{1}/_{2}$ Tl. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Tl. Wasser, erhitzt das Gemisch etwa eine Stunde lang auf 100°, befreit hierauf die Masse durch Auswaschen mit Wasser von aller Säure, preßt sie alsdann aus und trocknet sie. Aus den Krappblumen oder dem Garancin extrahiert man das Alizarin durch heißen Alkohol oder durch Äther, befreit die filtrierten Auszüge durch Destillation vollständig von den Lösungsmitteln, löst den Rückstand in verdünnter Kali- oder Natronlauge und scheidet das Alizarin aus letzterer Lösung nach dem Filtrieren durch Salzsäure ab. Der gelbe, flockige Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen und durch Sublimation zu reinigen. Zu letzterem Zweck bringt

man eine geringe Menge des trockenen Alizarins in einen etwa 50 ccm fassenden Tiegel, bedeckt diesen mit einer Scheibe Filtrierpapier und dann mit dem dazu gehörigen Deckel und erhitzt hierauf den Boden desselben auf dem Sandbad auf etwa 280°.

Die technische Darstellung des käuflichen Alizarins geschieht in folgender Weise: Zur Überführung des Anthrachinons (s. oben) in Sulfosäure erhitzt man dasselbe in einem emaillierten, gußeisernen, mit Rührwerk versehenen Kessel mit der gleichen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 45 Proz. Anhydridgehalt eine Stunde lang, unter allmählicher Erhöhung der Temperatur bis auf 160°. Hierauf wird das Reaktionsprodukt in kochendes Wasser eingetragen, das unveränderte Anthrachinon abfiltriert, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und alsdann das sich sofort ausscheidende anthrachinonmonosulfosaure Natrium von dem in Lösung bleibenden disulfosauren Natrium durch Filtration getrennt. Nach Abscheidung des gebildeten Natriumsulfats dampft man letztere Lösung bis zur Abscheidung des darin enthaltenen disulfosauren Salzes ein.

Das anthrachinonmonosulfosaure Natrium dient zur Darstellung von reinem Alizarin — Alizarin mit Blaustich —, das disulfosaure Salz zur Gewinnung von Alizarin mit Gelbstich, einem Gemenge von Alizarin, Purpurin, Isopurpurin und Flavopurpurin. Die Umsetzung dieser Salze geschieht durch Erhitzen mit Natronhydrat. Zu diesem Zweck bringt man dieselben in dampfdicht geschlossenen, mit Rührwerk versehenen, schmiedeeisernen Zylindern mit der dreifachen Menge Ätznatron und einer zur Verflüssigung nötigen Wassermenge, unter Zusatz von etwas Kaliumchlorat oder Natriumchlorat (um die reduzierende Wirkung des frei werdenden Wasserstoffs zu beseitigen), zusammen und erhitzt zwei- bis dreimal 24 Stunden lang auf 165 bis 170°. Aus dem anthrachinonmonosulfosauren Natrium entsteht hierbei zunächst Oxyanthrachinon, welches erst bei längerer Einwirkung von überschüssigem Natronhydrat unter Wasserstoffentwickelung in Dioxyanthrachinon bzw. in die Natriumverbindung desselben übergeht:



$$C^{14}H^{7}(SO^{3}Na)\{O^{2} + 2\,NaOH = C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + Na^{2}SO^{3} + H^{2}O$$
$$C^{14}H^{7}(ONa)\{O^{2} + NaOH = C^{14}H^{6}(ONa)^{2}\{O^{2} + H^{2}.$$

Zur Abscheidung des Alizarins aus dem zunächst gebildeten Alizarinnatrium bringt man die Schmelze in heiße, verdünnte Salz- oder Schwefelsäure, trennt alsdann das in gelben Flocken ausgeschiedene Alizarin durch Filterpressen von der Salzlauge, wäscht es aus und bringt es als 10- bis 20 proz. Paste in den Handel.

Zur Trennung des Alizarins von beigemengtem Purpurin kocht man dasselbe mit Alaunlösung aus. Letztere löst das Purpurin, nicht dagegen das Alizarin.

Das Alizarin kristallisiert aus Alkohol oder Äther in rotgelben Nadeln, die bei 100° 3 Mol. Wasser verlieren und sich dabei rein rot färben. Es schmilzt bei 289° und sublimiert bei etwas höherer Temperatur in orangeroten Nadeln. In Wasser ist es kaum löslich, leichter löst es sich in Alkohol und Äther, besonders in der Wärme. In seiner Eigenschaft als Diphenol verhält sich das Alizarin den Basen gegenüber wie eine schwache Säure. In Kali- oder Natronlauge, sowie in Ammoniak löst es sich mit schön purpurvioletter Farbe. Calcium- und Baryumsalze verursachen in letzteren Lösungen blaue Fällungen, dasselbe geschieht durch Kalk- oder Barytwasser in alkoholischer Alizarinlösung. Alaun- und Zinnsalzlösung rufen in der alkalischen Lösung des Alizarins schön rote, Eisenoxydsalze violettschwarze Fällungen hervor.

Auf der Eigenschaft des Alizarins, mit Metalloxyden unlösliche, schön gefärbte Verbindungen: Krapplacke, zu liefern, beruht die Anwendung desselben in der Färberei uud Kattundruckerei. Mit Aluminium- oder Zinnsalzen gebeizte Zeuge werden daher durch Alizarinlösung tief rot, mit Eisenoxydsalzen gebeizte dagegen violettschwarz gefärbt. Um Türkischrot, welches sich von dem nur durch Aluminiumbeize erzeugten sogenannten Ordinärrot durch feurigere Nuance und durch größere Widerstandsfähigkeit unterscheidet, auf der Faser zu erzeugen, wird dieselbe zunächst mit Ölsäure oder mit ranzigem Öl oder mit Ricinusölsulfosäure (s. S. 732, Tournantöl), alsdann mit Gerbsäure und Aluminiumsalz gebeizt und hierauf erst das eigentliche Färben mit Alizarin vorgenommen. Durch Kochen mit Seifenlösung und Erwärmen mit Zinnsalzlösung gewinnt das Türkischrot noch an Lebhaftigkeit und Beständigkeit.

Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alizarin Anthracen, bei der Oxydation mit Salpetersäure Phtalsäure und Oxalsäure. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alizarin, welches in Eisessig gelöst ist, entsteht Nitroalizarin: $C^{14}H^5(NO^2)(OH)^2\{O^2$. Letztere Verbindung diente zeitweilig als Alizarinorange zum Färben von Seide. Durch Erhitzen mit Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure geht das Nitroalizarin in Alizarinblau: $C^{17}H^9NO^4$, ein Derivat des Anthrachinolins, über, welches aus Benzol in metallglänzenden, violetten Nadeln kristallisiert. Im Handel kommt es meist in Verbindung mit $NaHSO^3$ vor. Als Alizarin S findet eine durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure dargestellte Alizarinsulfosäure in der Wollfärberei Verwendung.

2. Chinizarin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, 1, 4-Dioxyanthrachinon, entsteht neben Alizarin bei der Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Anthrachinon in schwefelsaurer Lösung (s. S. 1248), durch Erhitzen von Anthrachinon mit Borsäure und konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Hydrochinon und konzentrierter Schwefelsäure. Es bildet gelbrote, nur teilweise unzersetzt sublimierbare, bei 195° schmelzende Nadeln, welche in ihrem Verhalten dem Alizarin sehr ähnlich sind.

3. Purpuroxanthin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, 1, 3-Dioxyanthrachinon, Xanthopurpurin, bildet sich neben Alizarin bei der Spaltung der Krappglycoside, sowie durch Reduktion von Purpurin mittels Zinnchlorür oder Jodwasserstoff. Künstlich wird Purpuroxanthin erhalten beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Resorcin und Schwefelsäure. Gelbrote, bei 263° schmelzende Nadeln, die sich in Barytwasser mit gelber, in Ätzalkalien mit roter Farbe lösen. Das in der Krappwurzel, besonders in der ostindischen (von *Rubia munjista*), sowie in der Wurzel von *Rubia sikkimensis* und *R. cordifolia* vorkommende Munjistin (s. dort) ist als Purpuroxanthincarbonsäure: $C^{14}H^5(OH)^2\left\{\begin{matrix}O^2\\CO.OH\end{matrix}\right.$, aufzufassen.

4. Hystazarin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, 2, 3-Dioxyanthrachinon, entsteht neben Alizarin beim Erhitzen von Brenzcatechin, Phtalsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure. Feine, gelbe Nadeln, die bei 260° noch nicht schmelzen. Von Ätzalkalilösung wird das Hystazarin mit blauer Farbe gelöst. Der in orangegelben, bei 232° schmelzenden Nadeln kristallisierende Methyläther des Hystazarins: $C^{14}H^6(OH)(O.CH^3)\{O^2$, findet sich in der Wurzel von *Oldenlandia umbellata* (Perkin, Hummel).

5. Chrysazin: $C^{14}H^6(OH)^2\{O^2$, wird aus seiner Nitroverbindung, dem Tetranitrochrysazin oder der Chrysaminsäure: $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2\{O^2$ (siehe unten), dargestellt, indem man dieselbe durch Reduktion zunächst in das in indigblauen Nadeln kristallisierende Hydrochrysamid:

$C^{14}H^2(NH^2)^4(OH)^2\{O^2$, überführt und letzteres dann durch Einwirkung von salpetriger Säure und Kochen mit Alkohol in Chrysazin verwandelt. Das Chrysazin entsteht ferner beim Schmelzen von γ-Anthrachinondisulfosäure mit Kalihydrat. Es kristallisiert in braunroten, bei 191 bis 192° schmelzenden Nadeln.

Die Chrysaminsäure: $C^{14}H^2(NO^2)^4(OH)^2\{O^2$, entsteht bei längerem Erhitzen von Aloin oder von *Aloë socotrina* oder besser *A. hepatica* mit Salpetersäure (neben Aloetinsäure: $C^{14}H^4(NO^2)^4\{O^2$ [s. S. 1247], und Pikrinsäure). Zur Darstellung der Chrysaminsäure übergießt man 1 Tl. *Aloë hepatica* in einer Retorte mit 8 Tln. Salpetersäure von 1,36 spez. Gew., erwärmt gelinde bis zur Entwickelung roter Dämpfe und entfernt dann die Wärmequelle. Nachdem die Einwirkung nachgelassen, destilliert man die Salpetersäure ab und fügt zu dem Rückstande 3 bis 4 Tle. Salpetersäure von 1,36 spez. Gew., die von neuem langsam abdestilliert werden. Der Rückstand wird alsdann mit Wasser gefällt und die ausgeschiedene grüngelbe Masse mit Wasser so lange gewaschen, bis letzteres nicht mehr gelb, sondern schwach rosenrot abläuft. Der Rückstand wird dann mit Kaliumcarbonat neutralisiert oder mit überschüssiger Kaliumacetatlösung versetzt, die Mischung gekocht und filtriert. Das beim Erkalten sich ausscheidende, sehr schwer lösliche chrysaminsaure Kalium ist hierauf zu sammeln, mit Wasser bis zur auftretenden hellroten Färbung des Abfließenden (A.) zu waschen und schließlich mit Salpetersäure zu zerlegen (Schunck, Finckh). Die Chrysaminsäure kristallisiert in goldgelben, in Wasser sehr wenig löslichen Blättchen. In Alkohol und in Äther ist die Chrysaminsäure leichter löslich. Sie verhält sich wie eine starke, zweibasische Säure. Ihre Salze sind grün oder carminrot gefärbt und zeigen metallischen Reflex. Dieselben verpuffen, ebenso wie die Säure selbst, beim Erhitzen.

Als weitere Isomere des Alizarins sind zu betrachten die 2,6-Anthraflavinsäure und die 2,7-Isoanthraflavinsäure, welche beide oberhalb 330° schmelzen und sich in kleiner Menge im künstlichen Rohalizarin finden, sowie das 1,5-Anthrarufin (Schmelzp. 280°) und das 1,7-Metabenzbioxyanthrachinon (Schmelzp. 292°), die beim Erhitzen von Metaoxybenzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure auf 160 bis 200° gebildet werden.

Trioxyanthrachinone: $C^{14}H^5(OH)^3\{O^2$, werden aus den Dioxyanthrachinonen durch Oxydation, sowie durch längeres Schmelzen mit Kalihydrat gebildet. Sie entstehen ferner bei längerem Schmelzen der Anthrachinondisulfosäuren mit Kalihydrat.

Purpurin: $C^{14}H^5(OH)^3\{O^2 + H^2O$ (1,2,4), findet sich neben Alizarin in alter Krappwurzel. Es bildet sich als Nebenprodukt bei der künstlichen Darstellung von Alizarin (s. oben), sowie bei der Oxydation von Alizarin mittels Braunstein und Schwefelsäure. Das Purpurin kristallisiert in rotgelben, sublimierbaren Nadeln, die sich in heißem Wasser, Alaunlösung (Unterschied von Alizarin), Alkohol, Äther und Ätzalkalien mit roter Farbe lösen. Kalk- und Barytwasser geben in diesen Lösungen purpurrote Niederschläge. Wird die Lösung des Purpurins in Kalilauge längere Zeit dem Licht ausgesetzt, so tritt unter Bildung von Orthophtalsäure Entfärbung ein. Es schmilzt bei 253°. Gebeizte Zeuge werden durch Purpurin ähnlich gefärbt wie durch Alizarin. Eine Purpurincarbonsäure: $C^{14}H^4(OH)^3\{O^2.CO.OH$, Pseudopurpurin, findet sich im Krapp (Rosenstiehl) und in der Wurzel von *Rubia sikkimensis* und *R. cordifolia* (Perkin). Leicht zersetzbar in CO^2 und Purpurin.

Mit dem Purpurin isomer sind das Flavopurpurin (1, 2, 6) und das Isopurpurin (1, 2, 7) oder Anthrapurpurin, welche beide oberhalb 330⁰ schmelzen und in dem Alizarin mit Gelbstich (s. S. 1249) enthalten sind, sowie das Oxychrysazin oder Oxyanthrarufin (1, 2, 5), welches bei längerem Schmelzen von Chrysazin oder Anthrarufin mit Kalihydrat entsteht; rötliche, sublimierbare Nadeln, die in Ätzalkalien mit blauvioletter Farbe löslich sind. Ein weiteres Trioxyanthrachinon ist das Anthragallol (1, 2, 3), welches durch Erwärmen von 1 Tl. Gallussäure und 2 Tln. Benzoesäure mit konzentrierter Schwefelsäure gebildet wird. Orangerote, bei 290⁰ sublimierende Nadeln.

Diacetyl-Isopurpurin: $C^{14}H^5(OH)(O.C^2H^3O)^2\{O^2$, findet als **Purgatin** oder **Purgatol** arzneiliche Verwendung. Gelbes, kristallinisches, bei 175 bis 178⁰ schmelzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich ist, von verdünnten Alkalilösungen mit violetter Farbe gelöst wird.

Tetraoxyanthrachinone: $C^{14}H^4(OH)^4\{O^2$. a) Anthrachryson entsteht durch trockene Destillation von sym.-Dioxybenzoesäure oder durch Erhitzen derselben mit konzentrierter Schwefelsäure auf 140⁰. Rotgelbe, bei 320⁰ schmelzende Nadeln. b) Rufiopin wird durch Erhitzen von Opiansäure oder Hemipinsäure mit der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure auf 180⁰ gebildet. Gelbrote, in Alkalien mit violetter Farbe lösliche Nadeln. c) Chinalizarin, Alizarinbordeaux, wird durch Kondensation von Hydrochinon mit Hemipinsäure oder beim Erhitzen von Alizarin mit Schwefelsäure und Borsäure gebildet. Tief rot gefärbte Nadeln mit grünem Metallglanz. d) Oxyanthragallole, durch Einwirkung von Gallussäure auf Meta-Oxybenzoesäure entstehend.

Als **Hexaoxyanthrachinon:** $C^{14}H^2(OH)^6\{O^2 + 2H^2O$, ist die Rufigallussäure (s. S. 1194) aufzufassen. Sie ist ein Bestandteil des Anthracenbrauns. Dieselbe bildet braunrote, sublimierbare Kristalle, die sich beim Übergießen mit Barytwasser indigblau färben.

Als **Exodin** wird ein Gemisch von Rufigallussäureäthern als Abführmittel empfohlen. Dasselbe bildet ein gelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Nach Zernik besteht es aus einem Gemisch von Rufigallussäure-Hexamethyläther: $C^{14}H^2(O.CH^3)^6\{O^2$ — gelbe, bei 245⁰ schmelzende Nadeln —, Acetyl-Rufigallussäure-Pentamethyläther: $C^{14}H^2(O.CH^3)^5(O.C^2H^3O)\{O^2$, und Diacetyl-Rufigallussäure-Tetramethyläther: $C^{14}H^2(O.CH^3)^4(O.C^2H^3O)^2\{O^2$ (Schmelzp. 262⁰).

β-Methylanthracen: $C^{14}H^9.CH^3$, findet sich neben Dimethylanthracen: $C^{14}H^8(CH^3)^2$, Schmelzp. 225⁰, im Rohanthracen. Es wird gebildet beim Erhitzen von Frangula-Emodin und Chrysophansäure mit Zinkstaub, sowie bei der Zersetzung des Terpentinöls durch starke Hitze. Es kristallisiert in farblosen, blau fluoreszierenden, bei 200⁰ schmelzenden Blättchen. Mit Chromsäure oxydiert, liefert es β-Anthrachinoncarbonsäure: $C^{14}H^7\{O^2.CO.OH$, die in gelblichen, bei 282⁰ schmelzenden Nadeln kristallisiert, bei der Oxydation mit Salpetersäure dagegen β-Methylanthrachinon: $C^{10}H^7(CH^3)\{O^2$, gelbe Nadeln vom Schmelzp. 176⁰.

α-Methylanthracen: $C^{14}H^9.CH^3$, scheint beim Erhitzen von Aloin und Aloe-Emodin mit Zinkstaub gebildet zu werden; gelbgrüne, bei 208 bis 209⁰ schmelzende Blättchen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert es α-Methylanthrachinon: $C^{10}H^7(CH^3)\{O^2$; kleine, farblose, bei 166 bis 167⁰ schmelzende, in Alkohol sehr leicht lösliche Nadeln.

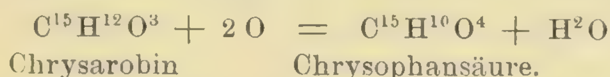
Chrysophansäure: $C^{14}H^5(CH^3)(OH)^2 | O^2$.

Syn.: *Acidum chrysophanicum*, Rheïn, Rhabarbergelb, Rheïnsäure, Parietinsäure, Rumicin, Dioxy-Methylanthrachinon.

Die Chrysophansäure findet sich nach O. Hesse nicht in der gelben Wandflechte (*Parmelia parietina*), wohl aber im echten Rhabarber (Schlossberger, Doepping), im *Rumex obtusifolius* und in anderen Rheum- und Rumexarten (Geiger, Thann, Grothe, Hesse, Tschirch u. a.), sowie auch in den Sennesblättern (Batka, Bourgoin, Bouchut, Tschirch u. a.). Auch aus der Rinde von *Cassia bijuga*, sowie von *Rhamnus Frangula* und *Rh. Purshiana* ist die Chrysophansäure isoliert worden.

Zur Darstellung der Chrysophansäure extrahiert man zerkleinerte, durch Ausziehen mit Wasser von Extraktivstoffen möglichst befreite Rhabarberwurzel (Rückstände von *Extract. Rhei*) mit verdünnter Kalilauge, säuert die klare alkalische Flüssigkeit mit Essigsäure an, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus und kristallisiert ihn nach dem Trocknen aus heißem Ligroin oder Benzol um.

In reichlicherer Menge als aus Rhabarber wird die Chrysophansäure aus Chrysarobin, dem wirksamen Bestandteil des Goapulvers (s. unten), erhalten. Zu diesem Zweck übergießt man das Chrysarobin in einem weiten Kolben mit ziemlich viel verdünnter Kalilauge und schüttelt unter Einleiten eines Luftstroms die Flüssigkeit so lange, bis alles Chrysarobin gelöst ist und die Lösung einen gleichmäßigen roten Farbenton angenommen hat. Hierauf wird die filtrierte alkalische Lösung durch eine Säure gefällt und der Niederschlag, wie oben erörtert, gereinigt (Liebermann, Seidler):



$$\underset{\text{Chrysarobin}}{C^{15}H^{12}O^3} + 2\,O = \underset{\text{Chrysophansäure.}}{C^{15}H^{10}O^4} + H^2O$$

Die Chrysophansäure bildet goldgelbe, nadelförmige, nach Oesterle bei 196° [1]) schmelzende Kristalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (224 Tle. siedender Alkohol von 86 Proz. lösen 1 Tl.), leichter löslich in Chloroform (1 : 31) und Benzol (1 : 71) sind. In ätzenden Alkalien, sowie in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tiefroter Farbe auf. Sie besitzt nur schwach saure Eigenschaften und löst sich daher in der Kälte nicht, wenig beim Kochen in den Lösungen der kohlensauren Alkalien. Durch Reduktion mit Eisessig und Zinn oder mit Jodwasserstoffsäure geht die Chrysophansäure in Chrysophanhydranthon: $C^{15}H^{12}O^3$, über. Hellgelbe, bei 204° schmelzende, mit dem Chrysarobin identische Blättchen. Durch Erhitzen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen: $C^{14}H^9 . CH^3$. Diacetyl-Chrysophansäure: $C^{15}H^8(C^2H^3O)^2O^4$, bildet hellgelbe, bei 206° schmelzende Blättchen. Triacetyl-Chrysophansäure (?) ist als Ersatz von Chrysarobin arzneilich empfohlen: **Eurobin**, rotgelbes, in Wasser unlösliches Pulver.

Die Chrysophansäure findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Chrysophansaures Wismut wird unter der Bezeichnung **„Dermol“** gegen Hautkrankheiten empfohlen; durch Fällen von Wismutnitratlösung mit einer Lösung von Chrysophansäure in Natronlauge darstellbar. Amorphes, gelbes Pulver, welches in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist.

Chrysarobin: $C^{15}H^{12}O^3$, ist der wirksame Bestandteil einer unter dem Namen Goa- oder Ararobapulver, auch *Poh di Bahia*, aus Indien und

[1]) Der Schmelzpunkt der Chrysophansäure wird infolge einer Beimengung von Chrysophansäure-Methyläther häufig wesentlich niedriger gefunden.

Brasilien in den Handel kommenden, pulverförmigen Droge. Dieselbe sammelt sich in den großen Kanälen des Stammes von *Andira Araroba*, einer ostbrasilianischen Leguminose, an. Zur Gewinnung des Chrysarobins kocht man das Goapulver mit Benzol aus und läßt die heiß filtrierte Lösung erkalten, wobei der größte Teil der Verbindung sich als ein gelbes, kristallinisches Pulver abscheidet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Eisessig oder aus Essigäther bildet das Chrysarobin kleine, gelbe, bei 204° schmelzende Blättchen, die sich nicht in Wasser und in Ammoniak, schwer in siedendem Alkohol (1 : 150) lösen. Konzentrierte Kalilauge und konzentrierte Schwefelsäure lösen dasselbe mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. In verdünnter Kalilauge ist es unlöslich: Unterschied von Chrysophansäure. Schüttelt man die alkalische Lösung mit Luft, so wird sie rot und enthält alsdann Chrysophansäure (s. oben).

Ammoniak, welches mit Chrysarobin geschüttelt wird, nimmt nach 24 Stunden carminrote Färbung an. Streut man eine sehr geringe Menge Chrysarobin auf einen Tropfen rauchender Salpetersäure und breitet die rote Lösung in dünner Schicht auf einer Porzellanschale aus, so wird diese beim Betupfen mit Ammoniak violett gefärbt. Auf konzentrierte Schwefelsäure gestreut, löst es sich mit gelber Farbe. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Chrysarobin in Triacetyl-Chrysarobin: $C^{15}H^{9}(C^{2}H^{3}O)^{3}O^{3}$, über; gelbe, würfelförmige, bei 238° schmelzende Kristalle, als **Lenirobin** arzneilich empfohlen.

Das Chrysarobin des Handels enthält auch kleine Mengen von Dichrysarobinmethyläther: $C^{31}H^{26}O^{7}$ (Schmelzp. 160°), und von Dichrysarobin: $C^{30}H^{24}O^{7}$, orangefarbene, tafelförmige Kristalle, die sich bei 250° zersetzen.

Die Reinheit des arzneilich angewendeten Chrysarobins ergibt sich durch obige Merkmale und durch die vollständige Flüchtigkeit.

Das Goapulver und das Chrysarobin, welche von Attfield, Liebermann, Seidler, Hesse, Jowett u. a. untersucht wurden, finden gegen Hautkrankheiten arzneiliche Anwendung.

Als **Anthrarobin** ist das Dioxyanthranol: $C^{6}H^{4}\langle {}^{C(OH)}_{C} \rangle C^{6}H^{2}(OH)^{2}$, das Reduktionsprodukt des käuflichen Alizarins (mit Blaustich), als Ersatz des Chrysarobins arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben wird käufliches Alizarin $^{1}/_{4}$ Stunde lang mit Zinkstaub und verdünntem Ammoniak gekocht, das Reduktionsprodukt in Salzsäure hineinfiltriert, der entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Gelblichweißes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich leicht in Ätzalkalien und in Ammoniak mit braungelber, allmählich in Grün und Blau, infolge der Rückbildung von Alizarin, übergehender Farbe löst. In Alkohol löst es sich etwa im Verhältnis von 1 : 5 (Roemer, Liebermann).

Die Handelspräparate sind der ursprünglich mit dem Namen „Anthrarobin" bezeichneten Verbindung sehr unähnlich, da sie meist nur schokoladenbraune, nicht einheitliche Pulver darstellen.

Frangula-Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, welches sich neben Chrysophansäure in dem Rhabarber (Warren de la Rue, Müller, Hesse u. a.), in der Cascara- und Faulbaumrinde (Tschirch, Oesterle u. a), sowie in den Beeren von *Rhamnus cathartica* (Krassowski) als solches und als Spaltungsprodukt der in jenen Vegetabilien enthaltenen Glycoside findet, ist als ein Trioxychinon des Methylanthracens: $C^{14}H^{4}(CH^{3})(OH)^{3}\{O^{2}$, Trioxymethylanthrachinon, aufzufassen. Es bildet rotgelbe, bei 255° schmelzende, nadelförmige, seidenglänzende Kristalle, welche sich ähnlich wie die der

Chrysophansäure verhalten, jedoch leicht in Sodalösung löslich sind. In Ammoniak löst sich dieses Emodin mit roter, einen Stich ins Blaue zeigender Farbe. Eine mit diesem Emodin anscheinend identische Verbindung entsteht nach Perkin auch bei der Spaltung des Cuspidatins (s. dort). Die Triacetylverbindung des Frangula-Emodins bildet hellgelbe, bei 196 bis 197° schmelzende Nadeln. Über die Darstellung des Frangula-Emodins siehe Frangulin.

Das ebenfalls als Trioxymethylanthrachinon anzusprechende Aloe-Emodin, welches sich in der Aloe und in den Sennesblättern (Tschirch, Oesterle u. a.) findet und beim Kochen von Aloin mit Salzsäure in alkoholischer Lösung gebildet wird, ist von obigem Emodin verschieden (Oesterle). Dasselbe bildet orangerote, bei 223 bis 224° schmelzende Nadeln. Die Triacetylverbindung des Aloe-Emodins schmilzt bei 170°.

Die Emodine bilden als solche und in Gestalt ihrer Glycoside einen Teil der wirksamen Bestandteile einiger als Abführmittel verwendeter Drogen.

Emodinmethyläther: $C^{15}H^{9}O^{4}.O.CH^{3}$ (Schmelzp. 200°), scheint in der Wurzelrinde von *Ventilago Madraspatana* vorzukommen und als Spaltungsprodukt eines in der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* enthaltenen Glycosids aufzutreten (Perkin, Hummel).

Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, findet sich in den bei 310 bis 350° übergehenden Anteilen des Steinkohlenteers (Fittig, Ostermeyer). Die hieraus abgeschiedenen kristallinischen Massen werden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Phenanthren kommt auch im Stuppfett von Idria vor (Goldschmiedt), ferner entsteht es bei der trockenen Destillation von Morphin mit Zinkstaub (Vongerichten). Auch beim Leiten der Dämpfe von Dibenzyl (s. S. 1233) oder von Ditolyl (s. S. 1233) durch ein glühendes Rohr, sowie beim Erhitzen von Cumaron (s. S. 1216) mit Benzol wird Phenanthren gebildet.

Das Phenanthren bildet farblose, glänzende, blau fluoreszierende, bei 100° schmelzende Blättchen, welche leicht löslich sind in heißem Alkohol (1 : 10), Äther und Benzol. Es siedet bei 340°. Bei der Oxydation liefert es zunächst Phenanthrenchinon: $C^{14}H^{8}\{O^{2}$ (orangegelbe, bei 198° schmelzende Nadeln), und bei weiterer Oxydation Diphensäure: $\begin{array}{l}C^{6}H^{4}-CO.OH\\ |\\ C^{6}H^{4}-CO.OH\end{array}$ (glänzende, bei 229° schmelzende Nadeln). Das Phenanthrenchinon löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Schweflige Säure reduziert es zu einem farblosen Hydrochinon.

d) Fluoranthen, Pyren, Chrysen usw.

Im Anschluß an das Anthracen und Phenanthren sollen im nachstehenden noch einige Kohlenwasserstoffe Erwähnung finden, welche meist in den höchstsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers enthalten sind.

Fluoranthen: $C^{15}H^{10}$ (Idryl), findet sich in den hochsiedenden Anteilen des Steinkohlenteers (Fittig, Gebhard), sowie in den als Stupp bezeichneten, bei der Destillation von Quecksilbererzen entstehenden weichen, schwarzen Massen (Goldschmiedt). Es bildet farblose, glänzende, bei 109° schmelzende Blätter, die sich leicht in siedendem Alkohol lösen.

Pyren: $C^{16}H^{10}$, ist im Steinkohlenteer (Graebe) und im Stupp von Idria (s. oben) enthalten. Es wird aus den über 360° siedenden Anteilen des Steinkohlenteers durch Schwefelkohlenstoff extrahiert; Pyren und Fluoranthen gehen hierbei in Lösung, während Chrysen ungelöst bleibt. Es kristallisiert aus Alkohol, worin es schwerer löslich ist als Fluoranthen, in

farblosen, bei 149° schmelzenden Tafeln, welche in heißem Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht löslich sind.

Chrysen: $C^{18}H^{12}$, oder $\begin{matrix} C^6H^4-CH \\ \vdots \quad\quad \ddot{} \\ C^{10}H^6-CH \end{matrix}$, kommt in den höchstsiedenden Produkten der trockenen Destillation zahlreicher organischer Stoffe vor. Es entsteht beim Erhitzen von Inden (s. S. 1233), sowie von Cumaron (s. S. 1216) mit Naphtalin. Vom Pyren kann es leicht infolge seiner Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff getrennt werden. Es kristallisiert in farblosen (im nicht ganz reinen Zustand gelb gefärbten), glänzenden, blau fluoreszierenden, bei 245° schmelzenden Blättchen. In Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es sehr schwer löslich, leichter löst es sich in Benzol. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht es in Chrysochinon: $C^{18}H^{10}O^2$, über: rote, bei 235° schmelzende Nadeln, die sich in Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen. Durch Destillation mit Natronkalk geht es in β-Phenylnaphtalin: $C^{10}H^7 . C^6H^5$, über: farblose, bei 102,5° schmelzende Blättchen.

Reten: $C^{18}H^{18}$, Methyl-Isopropyl-Phenanthren, ist im Teer harzreicher Nadelhölzer, sowie in dem Erdharz einiger auf Torfmooren wachsender Nadelhölzer enthalten (Fehling, Fritzsche). Dasselbe entsteht bei der Destillation von Abietinsäure mit Schwefel (Vesterberg). Reten bildet glänzende, bei 98 bis 99° schmelzende, mit Wasserdämpfen flüchtige Blättchen, welche schwer in Alkohol, leicht in Äther und Benzol löslich sind.

Picen: $C^{22}H^{14}$, findet sich in den hochsiedenden Anteilen des Braunkohlenteers und des kalifornischen Petroleums (Bury, Graebe, Walter). Es kristallisiert aus siedendem Mesitylen in farblosen, blau fluoreszierenden, bei 350° schmelzenden Blättern, die in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Das durch Oxydation mit Chromsäure darstellbare Picenchinon: $C^{22}H^{12}O^2$, liefert bei der Destillation mit Natronkalk Dinaphtyl: $C^{10}H^7-C^{10}H^7$.

In naher Beziehung zu den vorstehenden Kohlenwasserstoffen stehen vielleicht das in glänzenden Blättchen kristallisierende Idrialin: $C^{40}H^{28}O$, welches in dem Idrialit, einem in Idria vorkommenden, der Steinkohle ähnlichen Mineral enthalten ist (Dumas, Laurent, Goldschmiedt u. a.); ferner der in Braunkohlenlagern aufgefundene Scheererit und Hartit, sowie der im fossilen Fichtenharz im Fichtelgebirge vorkommende Fichtelit: $C^{18}H^{32}$, Retenperhydrür, aus siedendem Ligroin in glasglänzenden, bei 46° schmelzenden Prismen kristallisierend (Bromeis).

Über den Kohlenwasserstoff $C^{26}H^{16}$ oder $C^2(C^6H^4-C^6H^4)^2$ s. Carotin.

C. Teerfarbstoffe.

Als Teerfarbstoffe bezeichnet man eine Reihe von prächtigen Farbstoffen, zu deren Darstellung der Steinkohlenteer bzw. die in demselben enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe und Phenole als Ausgangsmaterial dienen. Die Teerfarbstoffe sind als solche somit nicht in dem Steinkohlenteer präformiert enthalten, sondern werden erst durch künstliche Umwandlung einzelner Teerbestandteile erzeugt. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Teerfarbstoffe sämtlich zur Gruppe der aromatischen Verbindungen. Nach der Natur des zur Darstellung verwendeten Materials bzw. nach der Konstitution der Farb-

stoffe selbst lassen sich dieselben in folgende Hauptgruppen einteilen: Rosanilinfarbstoffe (Anilinfarben), Azofarbstoffe, Chinonimidfarbstoffe, Phenolfarbstoffe, Phtaleïne, Naphtalinfarbstoffe, Anthracenfarbstoffe, Chinolin- und Acridinfarbstoffe. Im nachstehenden sollen nur einige der wichtigsten dieser überaus zahlreichen Teerfarbstoffe eine kurze Erörterung finden.

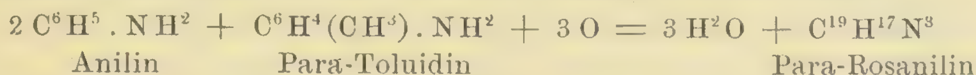
I. Rosanilinfarbstoffe.

(Anilinfarben.)

Als Rosanilinfarbstoffe bezeichnet man die aus dem Anilinöl, einem Gemisch aus Anilin und Toluidin, durch Einwirkung verschiedener, namentlich oxydierender Agenzien entstehenden färbenden Substanzen. Ihrer chemischen Natur nach sind dieselben aufzufassen als die Salze oder als Alkylsubstitutionsprodukte oder als sonstige direkte Abkömmlinge des Rosanilins: $C^{20}H^{19}N^3$, und des Para-Rosanilins: $C^{19}H^{17}N^3$.

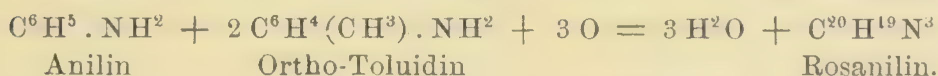
Geschichtliches. Obschon die Bildung von Farbstoffen aus dem Anilin und verwandten Basen bereits 1834 von Runge (s. S. 1044) beobachtet wurde, so gelangte doch der erste derartige Farbstoff, das Mauveïn, erst i. J. 1857 durch W. H. Perkin zur technischen Verwendung. Das Rosanilin selbst stellte erst A. W. Hofmann (1858) durch Erhitzen von Anilin mit CCl^4 dar. Fast gleichzeitig mit der Hofmannschen Entdeckung lehrte Verguin die Darstellung und technische Verwertung dieser Verbindung, indem er Anilinrot durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Anilinöl bereitete. Mit der wissenschaftlichen Untersuchung der Rosaniline beschäftigten sich besonders A. W. Hofmann, Caro und Graebe, sowie E. und O. Fischer.

Wie bereits erwähnt, sind das Para-Rosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und sein Homologes, das Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, als die Grundsubstanzen der gewöhnlich schlechtweg als Anilinfarbstoffe bezeichneten färbenden Verbindungen zu betrachten. Man gewinnt diese beiden Rosaniline durch Einwirkung oxydierender Agenzien auf Anilinöl (Rotöl), ein Gemisch von Anilin: $C^6H^5 . NH^2$, und von Ortho- und Para-Toluidin: $C^6H^4\begin{cases}CH^3\\NH^2\end{cases}$ [1]). Wendet man hierbei Anilin und reines Para-Toluidin an, so resultiert als Oxydationsprodukt Para-Rosanilin, wogegen unter den gleichen Bedingungen aus Anilin und reinem Ortho-Toluidin das homologe Rosanilin gebildet wird:



$$2\,C^6H^5 . NH^2 + C^6H^4(CH^3) . NH^2 + 3\,O = 3\,H^2O + C^{19}H^{17}N^3$$

Anilin — Para-Toluidin — Para-Rosanilin



$$C^6H^5 . NH^2 + 2\,C^6H^4(CH^3) . NH^2 + 3\,O = 3\,H^2O + C^{20}H^{19}N^3$$

Anilin — Ortho-Toluidin — Rosanilin.

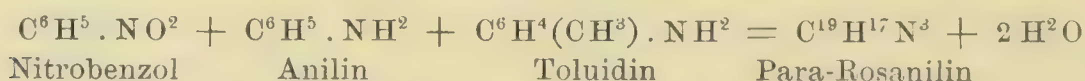
Da, wie schon erwähnt, bei der fabrikmäßigen Darstellung des Rosanilins ein Toluidin verwendet wird, welches aus Ortho- und Para-Toluidin besteht, so ist es natürlich, daß das hierbei resultierende technische Rosanilin aus einem Gemisch von Para-Rosanilin: $C^{19}H^{17}N^3$, und von eigentlichem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, bestehen muß. Die aus diesem technischen Rosanilin dargestellten Farbstoffe sind somit als Gemenge von Para-Rosanilin- und Rosanilinabkömmlingen zu betrachten, in denen jedoch letztere überwiegen, da das gewöhnliche Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3$, den Hauptbestandteil des technischen Rosanilins bildet.

---

[1]) Aus reinem Anilin und aus reinem Toluidin entstehen keine derartigen Farbstoffe.

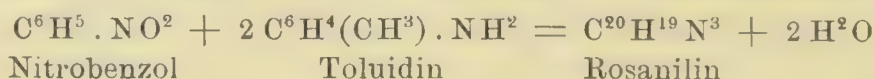
Von den Oxydationsmitteln, welche imstande sind, das Anilinöl in technisches Rosanilin zu verwandeln, dem Zinnchlorid, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, der Vanadinsäure, Antimonsäure und Arsensäure hat zunächst nur das letztere eine ausgedehnte technische Verwendung gefunden. Nach dem sogenannten Arsensäureverfahren (Verfahren von Medlock, Girard und de Laire) erhitzt man 100 Tle. Anilinöl (gewöhnlich aus 1 Tl. Anilin und 2 Tln. Toluidin bestehend) mit etwa 150 Tln. sirupförmiger Arsensäurelösung von 75 Proz. in einem gußeisernen Kessel unter stetem Umrühren 8 bis 10 Stunden lang auf etwa 190°. Man unterbricht die Operation, sobald eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten eine glasige, grün glänzende Beschaffenheit angenommen hat. Die erkaltete und zerkleinerte Masse, die Fuchsinschmelze, wird alsdann unter Druck mit Wasser gekocht, das in Lösung gegangene arsenigsaure und arsensaure Rosanilin von dem ungelöst Gebliebenen, dem Fuchsinrückstand, getrennt und die geklärte Lösung hierauf mit Kochsalz versetzt. Durch letzteren Zusatz werden die arsenigsauren und arsensauren Salze des Rosanilins in salzsaures Rosanilin umgesetzt, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit ziemlich vollständig abscheidet, während arsenigsaures und arsensaures Natrium in Lösung bleiben. Die ausgeschiedenen Kristalle von salzsaurem Rosanilin werden mit Wasser gewaschen und durch Umkristallisation aus kochendem Wasser gereinigt. Über die Gewinnung der freien Base siehe unten.

An Stelle des Arsensäureverfahrens zur Darstellung von Rosanilinen fand später zur Vermeidung der giftigen Arsenlaugen das Verfahren von Coupier, bei welchem Nitrobenzol als Oxydationsmittel dient, ausgedehnte Anwendung. Zu diesem Zweck werden 100 Tle. Anilinöl (s. oben), welche zu zwei Dritteln mit Salzsäure gesättigt sind, mit etwa 50 Tln. Nitrobenzol und 2 bis 3 Tln. Eisenpulver unter den gleichen Bedingungen wie beim Arsensäureverfahren erhitzt. Die hierbei gebildeten salzsauren Rosaniline:



$$C^6H^5.NO^2 + C^6H^5.NH^2 + C^6H^4(CH^3).NH^2 = C^{19}H^{17}N^3 + 2\,H^2O$$

Nitrobenzol — Anilin — Toluidin — Para-Rosanilin



$$C^6H^5.NO^2 + 2\,C^6H^4(CH^3).NH^2 = C^{20}H^{19}N^3 + 2\,H^2O$$

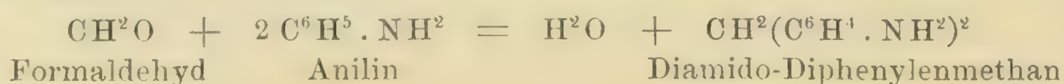
Nitrobenzol — Toluidin — Rosanilin

werden der Masse durch Auskochen mit Wasser unter Anwendung von Druck entzogen.

Die Ausbeute an salzsauren Rosanilinen beträgt nach beiden Verfahren etwa 40 Proz. von der theoretischen. Aus den unlöslichen, beim Auskochen der Fuchsinschmelzen zurückbleibenden harzigen Massen wird durch trockene Destillation Anilin, Toluidin und Diphenylamin wiedergewonnen.

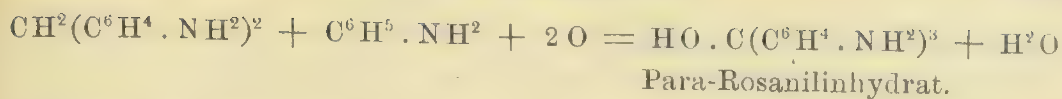
Zur Abscheidung der freien Rosaniline versetzt man die heiße, wässerige Lösung ihrer salzsauren Salze bei Luftabschluß mit Ammoniak im Überschuß. Beim Erkalten scheiden sich alsdann die Rosaniline als Hydrate, und zwar in Form von farblosen Nadeln oder Blättchen, verbunden mit je einem Molekül Wasser, ab: Para-Rosanilin: $C^{19}H^{17}N^3 + H^2O$, Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^3 + H^2O$.

Formaldehydprozeß. Zur Darstellung von Para Rosanilin und Rosanilin mit Hilfe von Formaldehyd bringt man zunächst 1 Mol. Formaldehyd mit 2 Mol. Anilin und etwas Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und kondensiert alsdann das hierbei gebildete Diamido-Diphenylenmethan mit noch 1 Mol. Anilin oder 1 Mol. eines seiner Homologen unter Zusatz eines Oxydationsmittels:



$$CH^2O + 2\,C^6H^5.NH^2 = H^2O + CH^2(C^6H^4.NH^2)^2$$

Formaldehyd — Anilin — Diamido-Diphenylenmethan

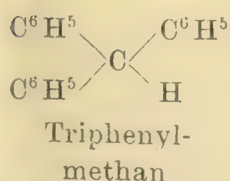


$$CH^2(C^6H^4.NH^2)^2 + C^6H^5.NH^2 + 2\,O = HO.C(C^6H^4.NH^2)^3 + H^2O$$

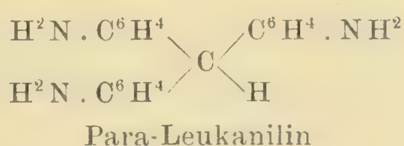
Para-Rosanilinhydrat.

Durch den Formaldehydprozeß sind unter Anwendung von Toluidin usw. auch höhere Homologe des Rosanilins darstellbar. Das salzsaure Salz des Tritoluylrosanilins: $C^{22}H^{23}N^3$, HCl, kommt als Neufuchsin in den Handel. Dasselbe ist etwas leichter löslich als das gewöhnliche Fuchsin (Höchster Farbwerke).

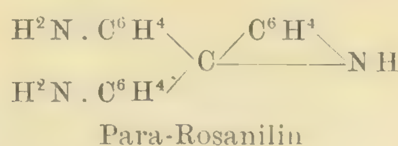
Eigenschaften. Die Eigenschaften des Para-Rosanilins und des Rosanilins fallen, abgesehen von geringen Unterschieden in der Löslichkeit ihrer Salze, im wesentlichen zusammen. In Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter lösen sie sich in Alkohol, fast gar nicht in Äther. An der Luft nehmen sie rasch eine rote Färbung an. Die Rosaniline sind starke Basen, die imstande sind, aus Ammoniaksalzen das Ammoniak frei zu machen. Sie vereinigen sich mit 1 Mol. und mit 3 Mol. einbasischer Säuren zu Salzen. Letztere, die Triacide, sind gelbbraun gefärbt, jedoch nur bei Gegenwart eines Säureüberschusses beständig, anderenfalls zerfallen sie leicht in freie Säure und die intensiv gefärbten, sehr beständigen, einsäurigen Salze, die Monacide. Diese Monacide der Rosaniline bilden die als Anilinrot, Fuchsin usw. bekannten roten Farbstoffe. Im trockenen Zustand zeigen diese Monacide fast alle einen stark cantharidengrünen Glanz, während ihre Lösungen tief rot gefärbt sind. Durch Einwirkung von Reduktionsmitteln, wie Zinkstaub und Salzsäure, werden die Rosaniline, unter Aufnahme von 2 At. Wasserstoff, in farblose Leukoverbindungen, Para-Leukanilin: $C^{19}H^{19}N^3$, und Leukanilin: $C^{20}H^{21}N^3$, verwandelt. Das Para-Leukanilin entsteht auch beim Erhitzen von Para-Amidobenzaldehyd, Anilin und Chlorzink. Diese Leukoverbindungen vereinigen sich stets mit 3 Mol. einer einbasischen Säure zu Salzen, welche ungefärbt sind. Aus der Lösung derselben werden die freien Leukoverbindungen durch ätzende Alkalien als weiße, schwer lösliche Pulver gefällt, die sich an der Luft bald rötlich färben. Durch Oxydation mittels Arsensäure gehen die Leukoverbindungen wieder in Rosaniline über. Salpetrige Säure führt das Para-Leukanilin in eine Diazoverbindung über, welche beim Kochen mit Alkohol sich in Triphenylmethan: $CH(C^6H^5)^3$ (s. S. 1233), verwandelt. Leukanilin liefert unter diesen Bedingungen Diphenyltolylmethan: $CH\begin{cases}(C^6H^5)^2\\ C^6H^4.CH^3\end{cases}$, welches farblose, bei 59° schmelzende Kristalle bildet. Werden diese, die Grundsubstanzen der Rosaniline bildenden Kohlenwasserstoffe mit rauchender Salpetersäure behandelt, so entstehen Trinitroverbindungen, welche bei der Reduktion Triamidoverbindungen, d. h. Para-Leukanilin bzw. Leukanilin liefern. Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen zwischen jenen Kohlenwasserstoffen, den Rosanilinen und deren Leukoverbindungen erläutern:



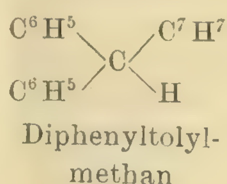
Triphenylmethan



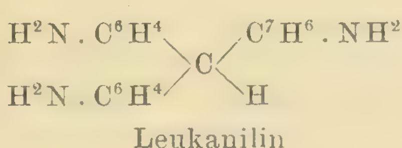
Para-Leukanilin



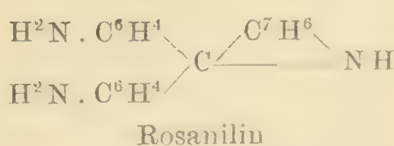
Para-Rosanilin



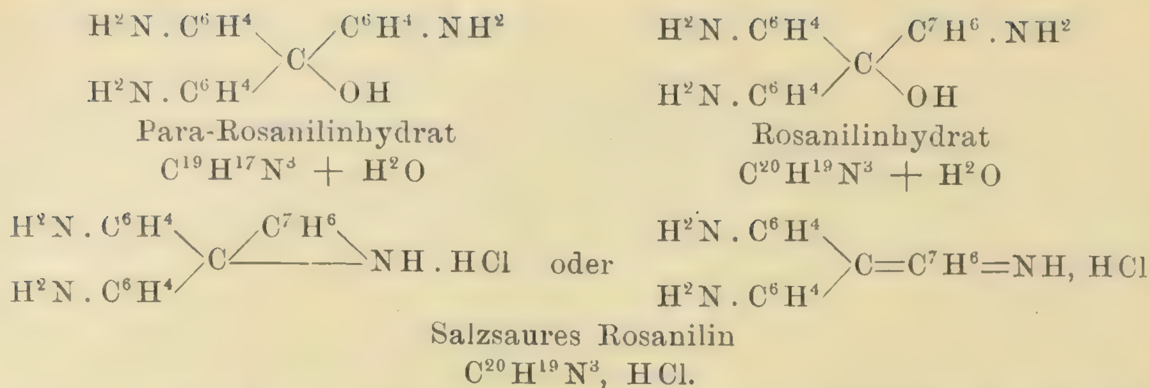
Diphenyltolylmethan



Leukanilin



Rosanilin



α) Rote Farbstoffe. Das Anilinrot oder Fuchsin des Handels, auch Magenta-, Solferino-, Cerise-, Rubinrot genannt, besteht im wesentlichen aus salzsaurem Rosanilin: $C^{20}H^{19}N^{3}$, HCl, dem wechselnde Mengen von salzsaurem Para-Rosanilin: $C^{19}H^{17}N^{3}$, HCl, beigemengt sind. Es kristallisiert in cantharidengrünen, rhombischen Tafeln, die wenig in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Unter dem Namen Roseïn finden die entsprechenden essigsauren Salze, welche leichter in Wasser löslich sind als die salzsauren, Verwendung. Die salpetersauren Salze der Rosaniline führen den Namen Azaleïn. Arsenfreies Fuchsin wird auch als Brillantfuchsin oder Rubin, arsenhaltiges von geringerer Qualität als Nebenprodukt gewonnen, auch als Cerise, Grenade, Grenadin bezeichnet.

Über die Prüfung des Anilinrots, sowie der Anilinfarbstoffe überhaupt auf Arsen s. I. anorg. Tl., S. 405.

Nachweis des Fuchsins in Fruchtsäften, im Wein usw. Um in Fruchtsäften, Wein usw. den Nachweis von Fuchsin zu führen, schüttele man eine Probe davon (10 bis 50 ccm) mit einigen Cubikcentimetern Essigäther oder Amylalkohol einige Zeit tüchtig durch und überlasse alsdann das Gemisch der Ruhe. Bei Abwesenheit von Fuchsin erscheint der wieder abgeschiedene Essigäther oder Amylalkohol farblos oder doch nur sehr blaß rosa gefärbt, wogegen anderenfalls diese Flüssigkeiten eine mehr oder minder intensiv fuchsinrote Färbung annehmen. Zur weiteren Charakterisierung des von jenen Lösungsmitteln aufgenommenen Fuchsins versetze man einen Teil der abgeschiedenen, rot gefärbten Flüssigkeiten mit Salzsäure, einen anderen Teil mit Ammoniakflüssigkeit. In beiden Fällen wird Entfärbung eintreten, wenn die Rotfärbung durch Fuchsin bedingt war. Gießt man alsdann beide Mischungen zusammen und fügt noch so viel Salzsäure bzw. Ammoniak zu, daß das Gemisch nur noch sehr schwach saure Reaktion zeigt, so wird die Fuchsinfärbung von neuem zum Vorschein kommen. Verdunstet man ferner den durch Fuchsin gefärbten Essigäther oder Amylalkohol in einem Schälchen nach Zufügung eines Fadens Wolle oder Seide, so werden letztere, nach dem Auswaschen mit heißem Wasser, mehr oder minder echt rot gefärbt werden.

Versetzt man weiter den mit Wasser verdünnten Fruchtsirup oder den zu prüfenden Wein so lange mit Bleiessig, als dadurch noch eine Fällung entsteht, und überläßt alsdann das Gemisch der Ruhe, so erscheint bei Abwesenheit von Fuchsin die über dem entstandenen Niederschlag befindliche Flüssigkeit ungefärbt, wogegen sie anderenfalls eine mehr oder minder starke fuchsinrote Färbung zeigt.

Die italienischen, farbstoffreichen, besonders jungen Weine zeigen bei der Behandlung mit Essigäther, Amylalkohol und Bleiessig ein von den gewöhnlichen Rotweinen abweichendes Verhalten, indem ihnen einesteils durch Essigäther und Amylalkohol reichliche Mengen eines rotvioletten

Farbstoffs entzogen werden, anderenteils durch Bleiessig nur ein Teil des darin vorhandenen Farbstoffs gefällt wird, und infolgedessen die über dem entstehenden Niederschlag sich ablagernde Flüssigkeit noch intensiv rot gefärbt erscheint. Der von dem Essigäther oder von dem Amylalkohol aufgenommene Farbstoff wird jedoch durch Salzsäure und durch Ammoniak nicht entfärbt und ist ferner nicht imstande, Wolle echt rot zu färben (siehe auch Weinfarbstoffe).

In zweifelhaften Fällen ist es zu empfehlen, zum Vergleich die betreffenden Reaktionen mit einem notorisch echten, fuchsinfreien Fruchtsaft oder Wein gleicher Qualität auszuführen.

Liköre oder andere Spirituosen sind vor der Prüfung auf Fuchsin zunächst durch Eindampfen von Alkohol zu befreien.

Aus Backwerk, Fleisch, Wurst usw. kann das Fuchsin nach dem Trocknen und Ausziehen mit Äther leicht durch Auskochen mit Alkohol extrahiert und alsdann, wie oben erörtert, weiter charakterisiert werden (s. auch S. 1277).

Fuchsinschweflige Säure, ein farbloses Additionsprodukt von Fuchsin und schwefliger Säure, s. S. 337.

Rosanilintrisulfosäure, Säurefuchsin, Fuchsin S., wird gebildet durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Rosanilin bei 120°. Die hierdurch gebildete Sulfosäure ist intensiv rot gefärbt, und ihre Lösung wird durch Säureüberschuß nicht entfärbt. Die neutralen Salze sind farblos, die sauren Salze sind intensiv rot gefärbt. Beide sind in Wasser leicht löslich. Über den Nachweis der Rosanilinsulfosäure siehe Weinfarbstoffe.

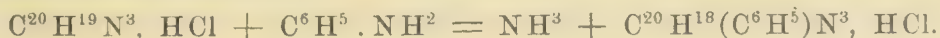
Aus einer Rosanilinsulfosäure besteht auch das als Indikator vorübergehend benutzte Poirriersche Blau. Dasselbe färbt sich durch Ätzalkalien rot, während in nicht zu verdünnten Lösungen bei Anwendung von $^1/_1$-Normal-Salzsäure seine ursprüngliche blaue Farbe durch Carbonate nicht verändert wird.

β) Violette Farbstoffe. Die violetten Anilinfarbstoffe werden erzeugt durch Alkylierung oder Phenylierung der Rosaniline, durch direkte Oxydation des Anilinöls oder durch Oxydation des Methylanilins.

Alkylsubstituierte Rosaniline werden gebildet beim Erhitzen der Rosanilinsalze mit den Chlor- oder Jodverbindungen einwertiger Alkoholradikale (Alkyle), bei Gegenwart von Ätzkali und den betreffenden Alkoholen. Es werden hierbei 3 Atome Wasserstoff in den Rosanilinen durch Alkyle ersetzt und auf diese Weise Trialkylrosaniline gebildet.

Das Triäthylrosanilin: $C^{20}H^{16}(C^2H^5)^3N^3$, löst sich mit rotvioletter, das Trimethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3$, mit blauvioletter Farbe. Beide Farbstoffe kamen, besonders früher, in Gestalt ihrer salzsauren Salze als Hofmanns Violett, Neu-Violett, Jod-Violett, Dahlia, Primula, Alexandria in den Handel.

Phenylierte Rosaniline entstehen beim Erhitzen von salzsaurem Rosanilin mit Anilin, z. B.:

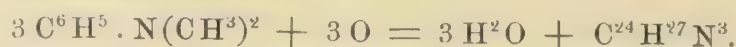


$$C^{20}H^{19}N^3, HCl + C^6H^5.NH^2 = NH^3 + C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3, HCl.$$

Das Monophenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{18}(C^6H^5)N^3$, *Violet impérial*, *Violet rouge*, *Violin*, *Indisin*, Alt-Violett, ist von rotvioletter, das Diphenyl-Rosanilin: $C^{20}H^{17}(C^6H^5)^2N^3$, *Violet impérial*, *Violet bleu*, *Parme*, *Regina-Purple*, von blauvioletter Lösungsfarbe. Diese violetten Farbstoffe sind jetzt fast vollständig durch das Methylanilinviolett verdrängt.

Methylanilinviolett: $C^{24}H^{27}N^3$, HCl oder $C^{19}H^{12}(CH^3)^5N^3$, HCl, *Violet de Paris*, Methylviolett, Pariser Violett, wird dargestellt durch

Oxydation von Dimethylanilin mit Kupfernitrat und Chlornatrium, oder mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat:



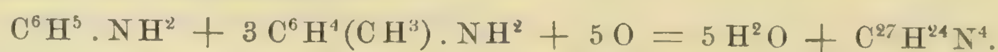
$$3\,C^6H^5 . N(CH^3)^2 + 3\,O = 3\,H^2O + C^{24}H^{27}N^3.$$

Außer dem salzsauren Pentamethyl-para-Rosanilin enthält das käufliche Methylviolett auch salzsaures Hexamethyl-para-Rosanilin: $C^{19}H^{11}(CH^3)^6N^3$, HCl. Das Methylanilinviolett bildet grün glänzende, amorphe Massen, seltener ausgebildete Kristalle. Es löst sich leicht mit schön violetter Farbe in Wasser und in Alkohol. Mineralsäuren führen die Färbung in Blau, Grün und schließlich in Gelbbraun über (s. S. 405). Oxalsäure und Weinsäure verwandeln die violette Färbung in eine blaue; Essigsäure und Milchsäure sind ohne Einwirkung. Das käufliche Methylviolett ist unter der Bezeichnung ***Pyoctaninum coeruleum*** von Stilling als Antisepticum empfohlen.

Um dem Methylanilinviolett eine mehr veilchenblaue Nuance zu geben, behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Benzylchlorid: $C^6H^5 . CH^2Cl$. Es findet hierdurch ein Ersatz von Wasserstoff oder von Methyl durch Benzyl: $C^6H^5 . CH^2$, und Bildung von Benzylmethylanilinviolett statt.

Als Kristallviolett kommt ein besonders reines, salzsaures Hexamethyl-para-Rosanilin in den Handel, welches durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Dimethylanilin dargestellt wird. Als Säureviolett werden Sulfosäuren benzylierter Methylviolette bezeichnet.

Mauveïn: $C^{27}H^{24}N^4$, HCl, Perkins Violett, *Mauve, Purple, Anilinpurple,* Phenylsafranin, der älteste der Anilinfarbstoffe, wird gegenwärtig kaum noch fabriziert. Es entsteht durch Oxydation von Anilinöl mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure:



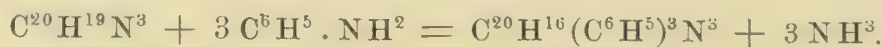
$$C^6H^5 . NH^2 + 3\,C^6H^4(CH^3) . NH^2 + 5\,O = 5\,H^2O + C^{27}H^{24}N^4.$$

Pseudomauveïn und Rosolan sind Farbstoffe, die dem Mauveïn nahe stehen.

Formylviolett wird ein schön violetter Wollfarbstoff genannt, welcher durch Kondensation von Äthyl-, Benzyl-Anilinsulfosäure mit Formaldehyd und darauf folgende Oxydation dieses Produkts zusammen mit Diäthylanilin erhalten wird.

γ) Blaue Farbstoffe sind besonders als Anilinblau, Diphenylaminblau, Victoriablau und Methylenblau im Handel.

Anilinblau: $C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3$, Triphenylrosanilin, *Bleu de Lion, Bleu de Paris,* Azulin, Gentianablau, wird dargestellt durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart einer kleinen Menge Benzoesäure oder Essigsäure:



$$C^{20}H^{19}N^3 + 3\,C^6H^5 . NH^2 = C^{20}H^{16}(C^6H^5)^3N^3 + 3\,NH^3.$$

Das im Handel befindliche salzsaure Triphenylrosanilin (Anilinblau) bildet ein kupferglänzendes Kristallpulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist (Spiritusblau). Als Lichtblau, *Bleu de nuit, Bleu de lumière,* bezeichnet man ein Anilinblau, welches durch Auswaschen mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol von beigemengten violetten und rötlichen Farbstoffen befreit ist.

Als Alkali-, Wasser-, Marine-, Nicholson- oder Chinablau finden sich die in Wasser löslichen Alkalisalze der verschiedenen, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Anilinblau entstehenden Triphenylrosanilinsulfosäuren im Handel.

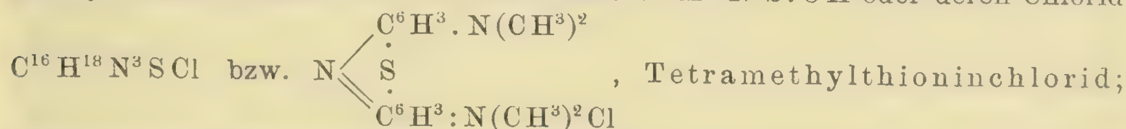
Durch Erhitzen von Rosanilin mit Toluidin bzw. Naphtylamin werden die dem Triphenylrosanilin entsprechenden Tritolyl- bzw. Trinaphtylrosaniline, das Toluidinblau und Naphtylaminblau, gebildet.

Diphenylaminblau entsteht, wie bereits S. 1054 erwähnt, durch Erhitzen von Diphenylamin mit Oxalsäure oder mit C^2Cl^6 auf 110 bis 120°. Gewöhnlich kommt dasselbe als das in Wasser lösliche Ammonium- oder Natriumsalz einer Sulfosäure in den Handel, welche direkt resultiert beim Erhitzen von Diphenylaminsulfosäure mit Oxalsäure. Alkaliblau D., Bayrisch Blau.

Victoriablau: $C^{31}H^{31}N^3$, HCl, Nachtblau, wird durch Einwirkung von Phenylnaphtylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon gebildet. Dasselbe ist in Wasser mit rein blauer, jedoch wenig lichtbeständiger Farbe löslich.

Methylenblau: $C^{16}H^{18}N^3SCl + ZnCl^2$, Echtblau, bildet kupferglänzende, in reinem Wasser leicht lösliche Prismen. Das Methylenblau entsteht bei der Oxydation von Dimethyl-para-Phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff oder Natriumthiosulfat mit Eisenchlorid (siehe S. 1055). Durch Zusatz von Chlorzink und Chlornatrium wird es aus seinen Lösungen als Chlorzinkdoppelsalz abgeschieden.

Das von Guttmann, Ehrlich u. a. gegen Malaria empfohlene **Methylenblau** besteht aus der freien Base $C^{16}H^{18}N^3S.OH$ oder deren Chlorid



dunkelblaues, bronzeglänzendes, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliches Pulver. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Methylenblau mit grüner Farbe. Durch Einwirkung von salpetriger Säure oder von Schwefelsäure und Salpetersäure geht es in Methylengrün über.

Die Grundsubstanz des Methylenblaus ist das Thionin: $C^{12}H^9N^3S$ oder

$$N \begin{cases} C^6H^3.NH^2 \\ S \\ C^6H^3:NH \end{cases}$$

, dessen salzsaures Salz als Lauthsches Violett: $C^{12}H^9N^3S$, HCl, Verwendung findet. Letzteres entsteht durch Oxydation von Para-Phenylendiamin bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff.

δ) Grüne Farbstoffe kommen als Aldehydgrün, Jodgrün und namentlich als Methylanilingrün und Malachitgrün im Handel vor.

Aldehydgrün: $C^{22}H^{27}N^3S^2O$, Emeraldin, Usèbesches Grün, *Vert Usèbe*, wird erhalten durch vorsichtiges Erhitzen von schwefelsaurem Rosanilin mit Acetaldehyd und Kochen der hierbei resultierenden dunkelgrünen Lösung mit Natriumthiosulfat. Durch Kochsalz und Natriumcarbonat kann schließlich der Farbstoff aus seiner Lösung als amorphe, grüne Masse, welche unvollkommen in Alkohol, gar nicht in Wasser, wohl aber nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure in beiden löslich ist, gefällt werden. Fand früher als Chlorzinkdoppelsalz Verwendung.

Jodgrün, Hofmanns Grün, Moosgrün, entsteht neben violetten Farbstoffen durch weitere Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylrosanilin. Es werden hierbei gebildet die Jodide des

Tetramethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.CH^3J$, Blau-Violett,
Pentamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3J)^2$, Blau-Grün,
Hexamethylrosanilins: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3J)^3$, Rot-Violett.

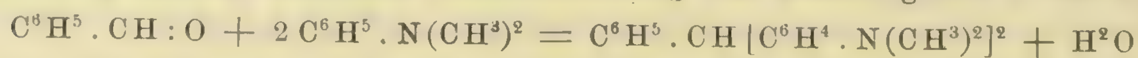
Zur Darstellung des Jodgrüns erhitzt man 1 Tl. essigsauren Rosanilins mit 2 Tln. Jodmethyl und 2 Tln. Methylalkohol 8 bis 10 Stunden lang unter sehr starkem Druck in einem eisernen Digestor. Nach Entfernung der

flüchtigen Produkte gießt man hierauf das Farbstoffgemisch in viel siedendes Wasser, trennt nach dem Erkalten das in Lösung gegangene Grün von dem ausgeschiedenen Violett und fällt es mit einer kalt gesättigten Pikrinsäurelösung. Das auf diese Weise ausgeschiedene pikrinsaure Pentamethylrosanilin: $C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3 + 2[CH^3.C^6H^2(NO^2)^3.O]$, das Jodgrün des Handels, bildet eine dunkelgrüne, kristallinische Masse oder lockere Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. An Stelle des pikrinsauren Salzes findet auch das Zinkdoppelsalz des Pentamethylrosanilinchlorids: $[C^{20}H^{16}(CH^3)^3N^3.(CH^3Cl)^2 + ZnCl^2]$, welches in Wasser leicht löslich ist, als grüner Farbstoff (lösliches Jodgrün) Verwendung.

Methylanilingrün (Methylgrün, Lichtgrün, Pariser Grün) wird gebildet durch Erhitzen von Methylanilinviolett (s. S. 1261) mit Methylnitrat: $CH^3.NO^3$, oder geeigneter noch mit Chlormethyl im Autoklaven. Nach beendeter Reaktion wird die Masse in Wasser gelöst, das noch unveränderte Violett durch ein Alkali abgeschieden und die filtrierte grüne Lösung hierauf mit Salzsäure und Chlorzinklösung versetzt, um das Zinkdoppelsalz der Farbstoffbase: $[C^{19}H^{11}(CH^3)^6N^3.CH^3Cl]HCl + ZnCl^2 + H^2O$, zu bilden. Letzteres wird schließlich durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden. Das Zinkdoppelsalz des Methylanilingrüns, welches das Methylanilingrün des Handels bildet, scheidet sich bei der Umkristallisation aus Wasser in goldgrünen Blättchen von starkem Metallglanz ab, die in Wasser leicht mit bläulichgrüner Farbe löslich sind. Seide und Wolle färbt es prachtvoll grün; die Färbung wird jedoch durch Kochen mit Wasser und durch Seife verändert.

Malachitgrün (Bittermandelölgrün, Benzoylgrün, Victoriagrün, Solidgrün, Neugrün) entsteht durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, auf Dimethylanilin: $C^6H^5.N(CH^3)^2$, oder von Benzaldehyd auf Dimethylanilin und Oxydation der in letzterem Fall zunächst entstehenden Leukobase. Zur Darstellung vermischt man 3 Tle. Dimethylanilin, welches mit der Hälfte seines Gewichtes Chlorzink versetzt ist, unter gelindem Erwärmen allmählich mit 2 Tln. Benzotrichlorid und erhitzt schließlich das Gemisch drei Stunden lang auf 110°. Die erhaltene Schmelze wird hierauf durch Destillation mit Wasserdampf von flüchtigen Produkten befreit, der Rückstand alsdann mit kochendem Wasser extrahiert und der Farbstoff in Form seines Zinkdoppelsalzes: $3(C^{23}H^{24}N^2, HCl) + 2ZnCl^2 + 2H^2O$, durch Kochsalz abgeschieden.

Zur Darstellung des Malachitgrüns aus Benzaldehyd versetzt man 10 Tle. Dimethylanilin und 4,5 Tle. Benzaldehyd allmählich mit 8 Tln. Chlorzink und digeriert längere Zeit, nachdem die erste Einwirkung vorüber ist. Ist der Geruch nach Benzaldehyd verschwunden, so destilliert man das unveränderte Dimethylanilin mit Wasserdämpfen ab und wäscht das Chlorzink aus der zunächst gebildeten farblosen Leukoverbindung des Malachitgrüns: $C^{23}H^{26}N^2$:



$$C^6H^5.CH:O + 2C^6H^5.N(CH^3)^2 = C^6H^5.CH[C^6H^4.N(CH^3)^2]^2 + H^2O$$

aus. Zur Überführung der Leukobase in Malachitgrün versetzt man die schwefelsaure Lösung derselben mit fein gepulvertem Braunstein, extrahiert den hierdurch gebildeten Farbstoff mit heißem Wasser und scheidet ihn aus der filtrierten Lösung durch Kochsalz aus.

Das schwefelsaure Salz des Malachitgrüns: $C^{23}H^{24}N^2, H^2SO^4 + H^2O$, bildet schöne, cantharidenglänzende Nadeln, die schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Das Chlorzinkdoppelsalz: $3(C^{23}H^{24}N^2, HCl) + 2ZnCl^2 + 2H^2O$, kristallisiert in glänzenden, dunkelgrünen Blättchen oder Nadeln, welche sich in Wasser leicht lösen. Helvetiagrün ist eine Monosulfosäure des Malachitgrüns.

Brillantgrün, Smaragdgrün, wird entsprechend dem Malachitgrün aus Diäthylanilin dargestellt. Als Patentblau wird die Disulfosäure eines Oxymalachitgrüns bezeichnet.

Wird bei dem zur Darstellung des Malachitgrüns dienenden Benzotrichloridverfahren das Dimethylanilin durch Dimethyl-meta-Amidophenol: $C^6H^4 \begin{cases} OH & (1) \\ N(CH^3)^2 & (3) \end{cases}$, ersetzt, so entsteht Rosamin: $C^{19}H^{16}N^2O^2$, dessen Salze sich mit blauroter Farbe und gelber Fluoreszenz lösen.

ε) Gelbe Farbstoffe. Als gelbe Anilinfarbstoffe dienen besonders das salzsaure Chrysanilin, das salzsaure Chrysotoluidin und verwandte Verbindungen.

Das Chrysanilin: $C^{20}H^{17}N^3$ und $C^{19}H^{15}N^3$, welches als ein Abkömmling des Acridins (s. dort), als Diamidophenyl-Acridin aufgefaßt wird, ist in den harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation (s. S. 1258) enthalten. Zu seiner Gewinnung behandelt man diese Rückstände mit gespannten Wasserdämpfen und fällt das Chrysanilin aus der erzielten Lösung durch Salpetersäure als Nitrat aus. Durch Umkristallisation letzterer Verbindung und schließliches Zerlegen derselben mit Ammoniak läßt sich dann das Chrysanilin als solches erhalten. Es bildet ein gelbes, in Wasser kaum, in Alkohol und Äther leicht lösliches Pulver, welches Wolle und Seide schön goldgelb färbt (Anilinorange, Aurin, Xanthin, Mandarinengelb, Ledergelb usw. bestehen aus mehr oder minder reinem Chrysanilinnitrat oder Chrysanilinhydrochlorid). Es bildet mit 1 Mol. einbasischer Säuren beständige, rot gefärbte Salze.

Das Chrysotoluidin: $C^{21}H^{21}N^3$, welches ebenfalls in den Fuchsinrückständen enthalten ist, ist dem Chrysanilin sehr ähnlich. Das salzsaure Chrysotoluidin kommt im reinen Zustand als Palatinorange, im unreinen als Vesuvin im Handel vor. Ein Gemisch aus salzsaurem Chrysanilin und Chrysotoluidin führt den Namen Phosphin.

ζ) Die unter dem Namen Anilinbraun im Handel vorkommenden braunen Farbstoffe stammen entweder gar nicht von dem Anilin bzw. den Rosanilinen ab, wie z. B. das Phenylenbraun, oder sie bestehen aus den gemahlenen und gereinigten harzartigen Rückständen der Fuchsinfabrikation. Zu letzterer Kategorie zählen die als Granat, Marron, Nacarat, Siena, Georgine, Orseilline, Cannelle, Wiener Braun usw. in den Handel gebrachten braunen Farbstoffe.

η) Anilinschwarz ist seiner Unlöslichkeit wegen nicht als Farbstoff im Handel, sondern wird erst von dem Färber oder Drucker aus anilinhaltigen Mischungen direkt auf der Faser erzeugt. Man erhält dasselbe in Form eines grünlichschwarzen Niederschlages, wenn man eine Lösung von salzsaurem Anilin mit Kupferchlorid und Kaliumchlorat auf etwa 60° erwärmt. An Stelle obiger Oxydationsmittel dienen auch Ferricyanammonium, frisch gefälltes Schwefelkupfer, Kupferacetat, Kaliumpermanganat, Cer- und Vanadinsalze usw.

Auf diese oder ähnliche Weise werden erzeugt das sogenannte Jetolin, das Indigschwarz, der schwarze Indig, das Lukasschwarz usw.

Die Salze des Violanilins: $C^{18}H^{15}N^3$, welche aus den Rückständen der Fuchsinfabrikation dargestellt werden, färben Seide und Wolle nur blauschwarz mit einem Stich ins Violette; die aus dem gleichen Material gewonnenen Salze des Mauvanilins: $C^{19}H^{17}N^3$, färben malvenblau.

Das zur Herstellung von Tinte benutzte Nigrosin wird erhalten, indem man Nitrobenzol, Anilin und Salzsäure mit Eisenspänen längere Zeit

auf 180 bis 220° erhitzt, oder indem man salzsaures Anilin und Toluidin mit Arsensäure zunächst auf 100° und dann auf 220 bis 240° erhitzt. Hierauf wird die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Masse in kochendem Wasser gelöst, die Lösung mit etwas mehr Natronlauge versetzt, als zur Neutralisation der vorhandenen Säuren erforderlich ist, und alsdann das unveränderte Anilinöl abdestilliert. Die zurückbleibende Basis wird hierauf von der Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen, gepulvert, mit Salzsäure neutralisiert und das gebildete salzsaure Salz durch Kochsalz aus seiner Lösung abgeschieden. Das so gewonnene Nigrosin bildet eine amorphe, schwarze Masse, die sich in reinem Wasser mit blauschwarzer Farbe löst.

Um einzelne der Anilinfarben in Wasser leichter löslich zu machen — in Wasser lösliche Anilinfarben —, führt man dieselben in die Alkalisalze von Sulfosäuren über. Zu diesem Zweck erwärmt man die Anilinfarbstoffe mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure und bewirkt auf diese Weise den Eintritt des Sulfonsäurerestes SO^3H in den aromatischen Kern des Farbstoffs. Die gebildeten Farbstoffsulfonsäuren werden alsdann durch Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und schließlich durch Neutralisation mit Alkalicarbonat in die in Wasser leicht löslichen Alkalisalze verwandelt. Auf diese Art sind z. B. hergestellt das sogenannte Säure-Fuchsin, das Alkali-, Wasser- oder Chinablau (aus Triphenylrosanilin), das Violett S (aus Methylanilinviolett) und das lösliche Malachitgrün, Säuregrün, eine Trisulfosäure des Malachitgrüns, usw.

II. Azofarbstoffe.

Als Azofarbstoffe faßt man eine überaus große Anzahl prächtiger Farbstoffe der verschiedensten Nuancen zusammen, welche meist durch Einwirkung (Kombination, Kuppelung) von Diazoverbindungen auf aromatische Amine, Amidosulfosäuren, Phenolsäuren oder Phenole, oder durch Umsetzung von Amidoazoverbindungen resultieren. Dieselben enthalten als Chromophor die Gruppe —N=N— in Verbindung mit zwei Benzolkernen. Die einfachen Azoverbindungen, wie z. B. das Azobenzol: $H^5C^6—N=N—C^6H^5$, sind zwar an sich gefärbt, ohne jedoch bereits den Charakter eines Farbstoffs zu besitzen. Erst durch Einführung von Gruppen, welche den Azoverbindungen saure oder basische Eigenschaften verleihen, wird der Charakter als Farbstoff vermittelt. Besonders wird durch den Eintritt auxochromer Gruppen (s. S. 91), wie der OH- und NH^2-Gruppe, die Färbekraft erhöht und die Nuance vertieft. Man unterscheidet in Wasser unlösliche und in Wasser lösliche Azofarbstoffe. Erstere dienen zum Färben von Spirituslacken, Fetten, Ölen usw., letztere finden in der Zeugfärberei und Zeugdruckerei, sowie in der Leder- und Papierfärberei Verwendung.

Die in Wasser löslichen Azofarbstoffe werden weiter in basische, saure, beizenfärbende und substantive eingeteilt. Als basische Azofarbstoffe fungieren die Salze von Basen, z. B. Chrysoidin, Bismarckbraun. Dieselben färben Wolle, Seide und Leder direkt, Baumwolle jedoch erst nach vorheriger Beizung mit Tannin oder Brechweinstein. Die sauren Azofarbstoffe: Salze von Sulfosäuren, dienen im wesentlichen zum Färben von tierischer Faser im sauren Bade, z. B. Anilingelb, Tropäolin 00, Naphtolorange. Einige der sauren Azofarbstoffe werden nur zum Färben von Fasern, die mit Chrombeize präpariert sind, verwendet: beizenfärbende Azofarbstoffe, z. B. Alizaringelb GG, Diamantschwarz. Die substantiven Azofarbstoffe färben pflanzliche und tierische Fasern bei Gegenwart von Kochsalz oder Glaubersalz, z. B. Kongorot, Chrysamin.

Als Chrysoidine bezeichnet man eine Anzahl orangeroter Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf aromatische Diamine, und zwar auf die Metadiamine (1, 3) gebildet werden, z. B.:



$$C^6H^5 . N^2 . NO^3 + C^6H^4(NH^2)^2 = C^6H^5 . N^2 . C^6H^3(NH^2)^2 + HNO^3$$

Salpeters. Diazobenzol — Phenylendiamin — Diamidoazobenzol.

Das salzsaure Salz des Diamidoazobenzols (Chrysoidin des Handels) bildet stahlglänzende Kristalle, deren Lösung schön gelb gefärbt ist. Ein inniges Gemisch aus 1 Tl. Chrysoidin und 5 Tln. Dextrin dient als „Cremefarbe" zum Gelbfärben von Gardinen usw.

Als Phenylenbraun, Manchester-, Leder-, Gold-, Zimt-, Bismarckbraun, Vesuvin findet ein Gemisch der Hydrochloride des Benzoldisazophenylendiamins: $C^6H^4[N^2 . C^6H^3 . (NH^2)^2]^2$, HCl, des Triamidoazobenzols: $C^6H^4(NH^2) . N^2 . C^6H^3(NH^2)^2$, HCl, und anderer Azoverbindungen als brauner Farbstoff Verwendung. Es entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Meta-Phenylendiamin; braungelbe, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Wasser leicht lösliche Kristalle, welche Baumwolle braun färben.

Als Anilingelb, Säuregelb oder Echtgelb findet das Natriumsalz der Sulfosäure des Amidoazobenzols (s. S. 1059) Verwendung.

Das Natriumsalz der Dimethylamidoazobenzolsulfosäure: $NaSO^3—C^6H^4—N=N—C^6H^4 . N(CH^3)^2$, findet als Tropaeolin D, Poirriers Orange, Orange III, Methylorange und Helianthin in der Färberei und als Indikator in der Alkalimetrie Verwendung. Goldgelbe, in heißem Wasser leicht lösliche Blättchen. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Dimethylanilin entstehend.

Über das Dimethylamidoazobenzol: $C^6H^5—N=N—C^6H^4 . N(CH^3)^2$, s. I. anorg. Tl., S. 640.

Methylrot: $C^6H^4(CO . OH)—N=N—C^6H^4 . N(CH^3)^2$, Dimethylamidoazobenzol-Carbonsäure, wird durch Diazotierung von Ortho-Amidobenzoesäure in alkoholischer, salzsaurer Lösung und Kombinierung dieses Produkts mit Dimethylanilin in salzsaurer, alkoholischer Lösung gewonnen. Glänzende, violette Nadeln, welche nahezu unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol sind. Als Indikator in 0,2 proz. alkoholischer Lösung, auch für Ammoniak- und Alkaloidtitrationen empfohlen: in saurer Lösung violettrot, in neutraler und alkalischer Lösung blaßgelblich (E. Rupp, R. Loose).

Als Tropäolin 00, Orange IV, bezeichnet man das Kaliumsalz der Sulfosäure des Phenylamidoazobenzols: $C^6H^4(SO^3K) . N^2 . C^6H^4 . NHC^6H^5$. Dasselbe entsteht bei der Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Diphenylamin. Es bildet goldgelbe Nadeln, deren Lösung Seide und Wolle feurig goldgelb färbt. Diesem Farbstoff stehen nahe das Metanilgelb, das Azoflavin, das Citronin, das Jaune indien.

Tropäoline anderer Nuancen (namentlich Orange) werden gebildet durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf ein- und zweiatomige Phenole, sowie auf Naphtole (Naphtol-Orange I und II oder Tropäolin 000 und 0000 usw.). Diesen Farbstoffen ähnlich, nur mehr in Gelb übergehend, sind die Croceïn-Orange und die Orange G, welche durch Einwirkung von Diazobenzol auf β-Naphtolsulfosäure bzw. -disulfosäure entstehen.

Naphtolorange I, Orange I oder Tropäolin 000: $C^6H^4(SO^3Na) . N^2 . C^{10}H^6 . OH$, α-naphtol-azobenzolsulfosaures Natrium, bildet orangegelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen, deren Lösung durch Alkaliüberschuß schön carmoisinrot gefärbt wird. Durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf alkalische α-Naphtollösung darstellbar.

Naphtolorange II, Orange II, Tropäolin 0000, Chrysaurin, ist die dem Orange I entsprechende β-Naphtolverbindung. Scharlachrotes Pulver, dessen Lösung durch Alkalien nicht verändert wird.

Tropäolin Y, Sulfo-Oxyazobenzol: $C^6H^4(SO^3Na).N^2.C^6H^4.OH$, durch Einwirkung von Diazobenzolsulfosäure auf Phenolnatrium darstellbar, bildet gelbe Blättchen. Die in entsprechender Weise aus Resorcinnatrium darstellbare Verbindung bildet das Tropäolin 0 oder das Resorcingelb.

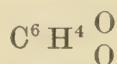
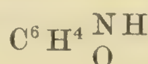
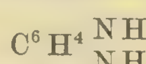
Alizaringelb GG, durch Kombination von Meta-Nitrodiazobenzol und Salicylsäure, und Alizaringelb R, durch Kombination von Para-Nitrodiazobenzol und Salicylsäure gewonnen, sind schön gelb bzw. orangegelb färbende (beizenfärbende) Azofarbstoffe.

Über weitere Azofarbstoffe siehe Naphtalinfarbstoffe.

Die als Sudan und Carminnaphta zum Färben von Spirituslack verwendeten roten Azofarbstoffe werden durch Einwirkung von Diazobenzolsalzen auf Resorcin bzw. β-Naphtol erhalten.

III. Chinonimidfarbstoffe.

Die als „Chinonimidfarbstoffe“ zusammengefaßten Farbstoffe, die Indamine, Indophenole, Azinfarbstoffe, Induline usw., stehen direkt oder indirekt zu den im isolierten Zustande noch nicht bekannten Chinonimiden:

$C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}$ Chinon; $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{O}$, $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{NH}{NH}$ Chinonimide,

in Beziehung.

1. Indamine. Als „Indamine“ bezeichnet man grüne, violette und blaue Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin (siehe S. 1050) auf aromatische Aminbasen oder durch Oxydation (in der Kälte) eines Gemisches von aromatischen Para-Diaminen und Monaminen entstehen.

Phenylenblau: $C^{12}H^{11}N^3$ oder $N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4.NH^2}{C^6H^4.NH}$, entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und Para-Phenylendiamin: $C^6H^4(NH^2)^2$ 1, 4. Bildet wasserlösliche, blaugrün gefärbte Salze. Phenylengrün: $C^{12}H^7(CH^3)^4N^3$, Bindschedlersches Grün, durch Oxydation von Dimethyl-para-Phenylendiamin und Dimethylanilin entstehend, bildet schön grün gefärbte Salze.

Toluylenblau: $C^{15}H^{18}N^4$, bildet sich beim Vermischen der Lösung von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Meta-Toluylendiamin. Das salzsaure Salz kristallisiert in kupferglänzenden, in Wasser mit schön blauer Farbe löslichen Nadeln.

2. Indophenole. „Indophenole (Indoaniline)“ sind blaue Farbstoffe, die durch Oxydation eines Gemisches von aromatischen Para-Diaminen und Phenolen entstehen, z. B. Phenolblau: $C^{14}H^{14}N^2O$ oder $N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4.N(CH^3)^2}{C^6H^4.O}$, Indoanilin, welches durch Oxydation von Dimethyl-para-Phenylendiamin und Phenol gebildet wird. Durch Kochen mit Natronlauge geht dasselbe in das eigentliche, im isolierten Zustande nicht bekannte Indophenol: $N{<}\genfrac{}{}{0pt}{}{C^6H^4.OH}{C^6H^4.O}$, Chinonphenolimid, über, welches in Alkohol mit roter, in Ammoniak und Natronlauge mit blauer Farbe löslich ist (s. S 1052). Technisch werden von den Indophenolen das durch Oxydation von Dimethyl-para-Phenylendiamin und α-Naphtol erzeugte α-Naphtolblau: $C^{18}H^{16}N^2O$, und das entsprechende β-Naphtolblau als Farbstoff in der Zeugdruckerei

verwendet, und zwar, analog der Indigküpe, in Form ihrer alkalilöslichen Leukoverbindung.

Muscarin: $C^{18}H^{16}N^{2}O^{2}$, wird ein Farbstoff genannt, der als freie Base violettrot, in seinen Salzen blau mit grünem Schiller gefärbt ist. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Dioxynaphtalin.

Gallocyanin: $C^{15}H^{12}N^{2}O^{5}$, Violett solide, durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure darstellbar, erzeugt, unter Anwendung von Chromoxydbeize, ein sehr beständiges Blauviolett.

Nilblau: $C^{20}H^{19}N^{3}O$, HCl, ist ein schön blaugrüner Farbstoff, welcher beim Erhitzen von α-Naphtylamin mit der Nitrosoverbindung des Diäthyl-meta-Amidophenols: $C^{6}H^{3}(NO)\begin{cases} OH \\ N(C^{2}H^{5})^{2} \end{cases}$, gebildet wird.

Auramin: $C^{17}H^{21}N^{3}$, HCl, kristallisiert in schön goldgelben, in Wasser leicht löslichen Nadeln, welche von Stilling als Antisepticum: *Pyoctaninum aureum*, sowie in der Kattundruckerei (Auramin färbt Baumwolle, die mit Tannin gebeizt ist, schön gelb) Verwendung finden. Darstellbar durch Zusammenschmelzen von Salmiak mit Tetramethyldiamidobenzophenon (durch Einwirkung von $COCl^{2}$ auf Dimethylanilin erhältlich).

Tartrazin wird ein schön gelber Farbstoff genannt, welcher durch Einwirkung von Phenylhydrazinsulfosäure auf Dioxyweinsäure dargestellt wird (s. S. 608).

3. Azinfarbstoffe. „Azinfarbstoffe" sind als Derivate des Azophenylens, Phenazins: $C^{6}H^{4}\langle{N \atop N}\rangle C^{6}H^{4}$, zu betrachten. Die Azingruppe: $=N-N=$, vertritt in jedem Benzolkern zwei in der Orthostellung befindliche Wasserstoffatome.

Das Azophenylen: $C^{6}H^{4}:N^{2}:C^{6}H^{4}$, durch Destillation von azobenzoesaurem Baryum oder durch Leiten von Anilin durch glühende Röhren darstellbar, bildet gelbe, bei 171^{0} schmelzende, sublimierbare Nadeln.

Die Amidazine werden als Eurhodine, die Oxyazine als Eurhodole bezeichnet. Von den Eurhodinen findet das Toluylenrot (Neutralrot): $C^{15}H^{16}N^{4}$, technische Verwendung. Dasselbe entsteht durch Erhitzen des Toluylenblaus, sowie durch Oxydation eines Gemisches von Dimethyl-para-Phenylendiamin: $C^{6}H^{4}(NH^{2})N(CH^{3})^{2}$, mit Meta-Toluylendiamin: $C^{6}H^{3}(CH^{3})(NH^{2})^{2}$. Orangerote, 4 Mol. $H^{2}O$ enthaltende Kristalle, die bei 150^{0} in die blutrot gefärbte, wasserfreie Verbindung übergehen. Die alkoholische und ätherische Lösung zeigt starke Fluoreszenz. Das Toluylenrot färbt Seide und mit Tannin gebeizte Baumwolle scharlachrot.

Zu den Azinfarbstoffen gehört auch das Wollschwarz, welches durch Einwirkung von Diazobenzoldisulfosäure auf Para-Tolyl-β-Naphtylamin entsteht. Bronzeglänzendes Pulver, welches sich mit violettblauer Farbe in heißem Wasser löst.

Als Safranine faßt man eine Anzahl rotgelber, zu den Azinen gehörender Farbstoffe zusammen, welche 4 Atome Stickstoff enthalten und stark basischen Charakter besitzen. Sie bilden drei Reihen von Salzen, von denen die Monacide, ebenso wie die Basen selbst, rot, die Diacide blau und die Triacide grün gefärbt sind. Die Diacide und Triacide sind nur wenig beständig. Durch Reduktion werden die Safranine in farblose Leukoverbindungen übergeführt.

Zur Darstellung der Safranine oxydiert man ein Gemisch aus 1 Mol. eines Para-Diamins und 2 Mol. eines aromatischen Monamins.

Das einfachste Safranin ist das Phenosafranin: $C^{18}H^{15}N^{4}.Cl$, oder

$$H^{2}N.C^{6}H^{3}\left\langle\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}\right\rangle C^{6}H^{3}.NH^{2}\quad(\text{am unteren }N:\ Cl,\ C^{6}H^{5})$$

durch Oxydation von 1 Mol. Para-Phenylendiamin: $C^{6}H^{4}(NH^{2})^{2}$, und 2 Mol. Anilin darstellbar. Blaugrün glänzende, mit roter Farbe lösliche Kristalle.

Das Safranin des Handels ist das Tolusafranin: $C^{21}H^{21}N^{4}.Cl$, durch Oxydation von 1 Mol. Para-Toluylendiamin: $C^{6}H^{3}(CH^{3})(NH^{2})^{2}$, und 2 Mol. Ortho-Toluidin darstellbar. Rötlichbraune Nadeln, deren rotgelbe Lösung durch starke Salzsäure blau, durch konzentrierte Schwefelsäure grün gefärbt wird.

4. Induline. Unter den Bezeichnungen Indulin, Bengalin, Bleunoir, Gris-Coupier findet eine Anzahl blauer, grauer und blauschwarzer, dem eigentlichen oder Phenyl-Indulin nahestehender Farbstoffe in Färberei, Druckerei, Tinten- und Lackfabrikation als Ersatz des Indigos Verwendung. Die in Alkohol löslichen Induline bestehen aus den salzsauren oder schwefelsauren Salzen der Farbstoffbasen, die in Wasser löslichen aus den Alkalisalzen der Sulfosäuren. Die Induline entstehen bei der Einwirkung von Amidoazobenzol, Azobenzol oder Nitrobenzol auf salzsaures Anilin.

Azodiphenylblau: $C^{18}H^{15}N^{3}$, Phenyl-Indulin, Coupiers Blau, Violanilin, wird gebildet durch Erhitzen von Amidoazobenzol mit salzsaurem Anilin:



$$C^{6}H^{5}.N^{2}.C^{6}H^{4}.NH^{2} + C^{6}H^{5}.NH^{2}, HCl = C^{18}H^{15}N^{3} + NH^{4}Cl.$$

Sein salzsaures Salz bildet ein tief blaues, in Wasser unlösliches, in Alkohol lösliches Pulver.

Das Phenyl-Indulin geht in einen noch wertvolleren blauen Farbstoff, Indulin 6 B: $C^{36}H^{27}N^{5}$, über, wenn es bei Gegenwart von Anilin mit salzsaurem Anilin längere Zeit auf 160 bis 170° erhitzt wird. Letzteres Indulin kommt gewöhnlich als Natriumsalz der entsprechenden Sulfosäure in den Handel.

Die dem Phenyl-Indulin entsprechenden Naphtyl-Induline finden als Rosinduline und Isorosinduline als rote Farbstoffe Verwendung. Das einfachste Rosindulin: $C^{28}H^{19}N^{3}$, entsteht durch Erhitzen von Benzolazo-Naphtylamin: $C^{6}H^{5}.N^{2}.C^{10}H^{6}.NH^{2}$, mit Anilin und salzsaurem Anilin. Die Disulfosäure dieses Rosindulins bildet den orseilleroten Farbstoff Azocarmin.

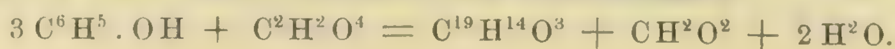
Die als Naphtylviolett und als Naphtylblau bezeichneten Farbstoffe stehen zu den Naphtyl-Indulinen in naher Beziehung.

IV. Phenolfarbstoffe.

Die Phenolfarbstoffe sind als Abkömmlinge des Benzophenols und der Kresole zu betrachten. Über Pikrinsäure s. S. 1079, über das *Grénat soluble* S. 1080 und über das Victoriagelb S. 1091.

Rosolsäuren. Die Para-Rosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), und die Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, bilden die färbenden Bestandteile des als Corallin, Jerichorot, Phenylrot, bisweilen auch schlechtweg als Rosolsäure oder Aurin bezeichneten rotbraunen Farbstoffes.

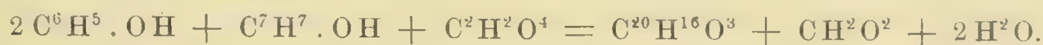
Para-Rosolsäure: $C^{19}H^{14}O^{3}$ (Aurin), wird gebildet durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Para-Rosanilin und Zersetzen der hierbei zunächst erzeugten Diazoverbindung durch Kochen mit Wasser. Sie entsteht ferner beim Erhitzen von Phenol, Oxalsäure und Schwefelsäure:



$$3\,C^{6}H^{5}.OH + C^{2}H^{2}O^{4} = C^{19}H^{14}O^{3} + CH^{2}O^{2} + 2\,H^{2}O.$$

Die reine Para-Rosolsäure kristallisiert aus heißer Salzsäure in gelbroten, blaugrün glänzenden Nadeln, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol (gelbrot), Salzsäure, Essigsäure und Alkalien (scharlachrot) lösen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird Para-Rosanilin regeneriert; als Zwischenprodukt entsteht hierbei das sogenannte Päonin (rote Corallin). In ähnlicher Weise wird beim Erhitzen der Para-Rosolsäure mit Anilin Triphenyl-para-Rosanilin und als Zwischenprodukt das sogenannte Azulin, Phenylblau, Rosolblau, gebildet. Durch Reduktionsmittel geht die Para-Rosolsäure in die in farblosen Nadeln kristallisierende Leuko-para-Rosolsäure oder das Leukaurin: $C^{19}H^{16}O^{3}$, über.

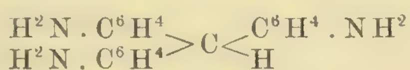
Rosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{3}$, entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Rosanilin und Kochen der auf diese Weise gebildeten Diazoverbindung mit Wasser, sowie beim Erhiten von kresolhaltigem Phenol mit Oxalsäure und Schwefelsäure:



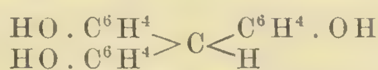
$$2\,C^6H^5.OH + C^7H^7.OH + C^2H^2O^4 = C^{20}H^{16}O^3 + CH^2O^2 + 2\,H^2O.$$

Die Rosolsäure ist der Para-Rosolsäure sehr ähnlich. Aus verdünntem Alkohol scheidet sie sich in metallisch glänzenden, grünlichen Blättchen aus, welche in dem Verhalten gegen Lösungsmittel und gegen Agenzien vollständig dem der Para-Rosolsäure gleichen. Durch Erhitzen mit Ammoniak wird aus Rosolsäure Rosanilin, durch Einwirkung reduzierender Agenzien farblose Leuko-Rosolsäure: $C^{20}H^{18}O^{3}$, gebildet.

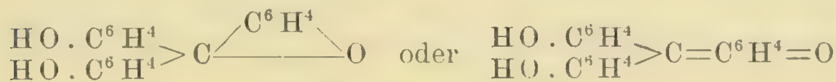
Die beiden Rosolsäuren stehen in naher Beziehung sowohl zu den beiden Rosanilinen als auch zu deren Grundkohlenwasserstoffen, dem Triphenylmethan bzw. Diphenyltolylmethan. Ebenso wie die Leuko-Rosaniline als die Triamidoverbindungen jener Kohlenwasserstoffe aufzufassen sind (s. S. 1259), erscheinen die beiden Leuko-Rosolsäuren als deren Trioxyderivate:



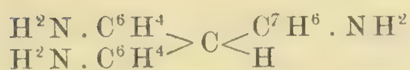
Para-Leukanilin
(Triamidotriphenylmethan)



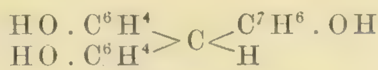
Leuko-para-Rosolsäure
(Trioxytriphenylmethan)



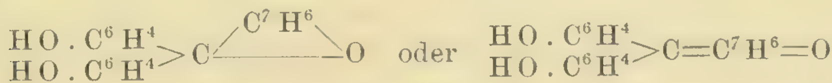
Para-Rosolsäure



Leukanilin
(Triamidodiphenyltolylmethan)



Leukorosolsäure
(Trioxydiphenyltolylmethan)



Rosolsäure.

Das **Corallin** (käufliche Rosolsäure) wird erzeugt, indem man 1 Tl. Phenol nach und nach mit $^2/_3$ Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure versetzt und alsdann der Mischung, nachdem sie zuvor 10 Stunden lang im Dampfbad erhitzt worden ist, 0,7 Tle. entwässerter Oxalsäure auf einmal zufügt. Das Gemenge wird hierauf noch so lange am Rückflußkühler auf 125 bis 130° erhitzt, bis die Entwickelung von Kohlenoxyd und von Kohlensäureanhydrid nachläßt, und alsdann das Reaktionsprodukt noch warm in viel kochendes Wasser gegossen. Nach dem Erkalten wird die saure Flüssigkeit abgegossen und der weiche Niederschlag wiederholt mit Wasser ausgekocht, bis das Wasser nur noch wenig gefärbt wird. Nach jeder Aus-

kochung ist das Produkt vor dem Abgießen des Wassers erst erkalten zu lassen. Das so gereinigte Corallin ist schließlich zu trocknen.

Das auf obige Weise dargestellte Corallin bildet eine spröde, amorphe, rotbraune, metallgrün glänzende Masse, welche unlöslich in Wasser ist, sich dagegen in Alkohol mit rotbrauner, in Ätzalkalien mit scharlachroter Farbe löst. Das Corallin ist ein Gemenge verschiedener Stoffe, von denen die Para-Rosolsäure den Hauptbestandteil bildet und bezüglich der färbenden Eigenschaften der wichtigste ist. War das zur Darstellung verwendete Phenol kresolhaltig, so enthält das Corallin neben Para-Rosolsäure auch Rosolsäure. Außer diesen Verbindungen enthält das Corallin noch verschiedene andere Stoffe, wie z. B. die farblose Pseudorosolsäure: $C^{20}H^{16}O^{4}$, und das braun gefärbte Corallinphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^{4}$.

Das Corallin (käufliche Rosolsäure) dient zu Färbereizwecken, das gereinigte Corallin (Aurin) als Indikator in der Maßanalyse (Alkalimetrie). Zu letzterem Zweck findet eine alkoholische, 1 : 100 bereitete Lösung desselben Verwendung.

Um das Corallin zu reinigen, löst man 1 Tl. obiger Verbindung in 20 Tln. heißem Wasser unter Zusatz von etwa $^{1}/_{4}$ Tl. Ätznatron, filtriert die erzielte Lösung in ein zylinderförmiges Gefäß und leitet in dieselbe CO^{2} so lange ein, bis die über dem allmählich gebildeten, dunkelrot gefärbten, kristallinischen Niederschlag stehende Flüssigkeit nur noch weinrote Farbe besitzt. Der Niederschlag wird hierauf mit der Saugpumpe kräftig abgesogen, alsdann in Wasser suspendiert und Essigsäure bis zur sauren Reaktion zugefügt. Nach abermaligem Absaugen und Auswaschen mit Wasser wird der Niederschlag in etwa der 20fachen Menge siedenden Alkohols gelöst, die filtrierte heiße Lösung mit $^{1}/_{4}$ Volum heißen Wassers versetzt und dann der Kristallisation überlassen.

Zur Prüfung der für maßanalytische Zwecke verwendeten Rosolsäure versetze man 100 ccm Wasser mit 2 bis 3 Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) und einem Tropfen $^{1}/_{10}$-Normal-Kalilauge; es trete deutliche Rosafärbung ein, die auf Zusatz von einem Tropfen $^{1}/_{10}$-Normal-Salzsäure wieder verschwindet.

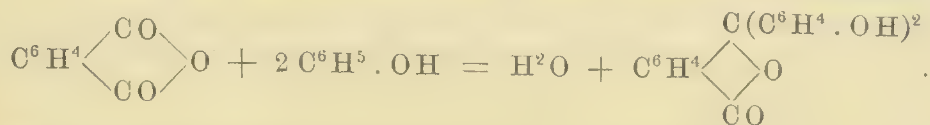
Phenacetolin oder Phenaceteïn: $C^{16}H^{12}O^{2}$, wird erhalten, indem man 10 g Phenol, 20 g Essigsäureanhydrid und 20 g Chlorzink 20 bis 30 Minuten am Rückflußkühler kocht. Die erhaltene Masse wird mit Wasser ausgewaschen und dann mit 5 proz. Salzsäure digeriert. Beim Neutralisieren der nach längerem Stehen geklärten Lösung mit Ammoniak scheidet sich das Phenacetolin in roten Flocken aus. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. Da die Lösung desselben durch Säuren und Ätzalkalien nur gelb, durch Alkalicarbonate rot gefärbt wird, so ist es als Indikator zur maßanalytischen Bestimmung von Ätzalkalien neben Alkalicarbonat empfohlen worden. Die Empfindlichkeit des Phenacetolins als Indikator ist jedoch nur eine geringe.

Dinitrosoresorcin: $C^{6}H^{2}(NO)^{2}(OH)^{2}$ oder $C^{6}H^{2}(O^{2})(N.OH)^{2}$, durch Einwirkung von salpetriger Säure auf wässerige Resorcinlösung entstehend, kristallisiert aus Alkohol in gelbbraunen, bei 115° verpuffenden Blättchen. Dasselbe färbt Baumwolle, die mit Eisenoxydsalz gebeizt ist, dunkelgrün: Echtgrün, Solidgrün.

V. Phtaleïne.

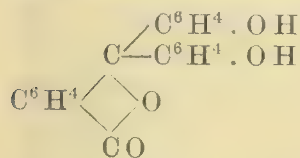
Die als Phtaleïne bezeichneten Farbstoffe entstehen durch Einwirkung von Phtalsäureanhydrid (1 Mol.) auf ein- und mehratomige Phenole (2 Mol.) bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure.

Phenolphtaleïn: $C^{20}H^{14}O^4$, wird erhalten durch Erhitzen von 10 Tln. Phenol mit 5 Tln. Phtalsäureanhydrid und 4 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure auf 115 bis 120° während 10 bis 12 Stunden. Die Masse wird hierauf mit Wasser ausgekocht, alsdann in warmer verdünnter Natronlauge gelöst und aus der filtrierten Lösung das Phtaleïn durch Essigsäure gefällt. Das gefällte Phenolphtaleïn wird hierauf in der sechsfachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung durch Kochen mit Tierkohle entfärbt, der Alkohol abdestilliert und die rückständige Lösung durch Zusatz von Wasser gefällt. Beim Erwärmen wird das abgeschiedene Phenolphtaleïn kristallinisch:

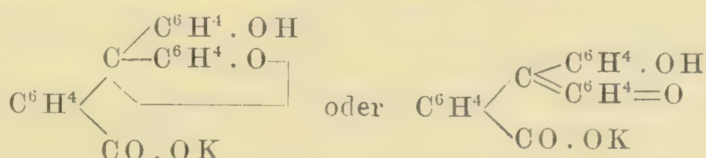


Das Phenolphtaleïn bildet ein weißes oder gelblichweißes, kristallinisches, bei 250 bis 253° schmelzendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist, sich dagegen leicht in Alkohol und in Ätzalkalien (fuchsinrot) löst. Säuren, auch Kohlensäure, entfärben letztere Lösung. Auch durch Zusatz konzentrierter Ätzalkalilaugen verschwindet die Rotfärbung der Phenolphtaleïnsalzlösung; beim Verdünnen mit Wasser kehrt dieselbe jedoch zurück. Durch Kochen mit Zinkstaub in alkalischer Lösung wird es, wie alle Phtaleïne, in eine farblose Leukoverbindung, das Phenolphtalin: $C^{20}H^{16}O^4$, Dioxytriphenylmethancarbonsäure (s. unten), vom Schmelzp. 150° verwandelt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht das Phenolphtaleïn in Dioxybenzophenon: $C^6H^4(OH)-CO-C^6H^4(OH)$, vom Schmelzp. 210° und in Benzoesäure über.

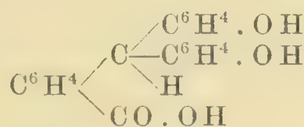
Bei dem Übergang des farblosen Phenolphtaleïns in seine rot gefärbten Alkalisalze scheint die lactonartige Bindung gelöst und ein Hydroxyl in ein chinonartig gebundenes Sauerstoffatom verwandelt zu werden:



Phenolphtaleïn



Kaliumsalz



Phenolphtalin.

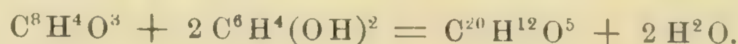
Das Phenolphtaleïn dient als Arzneimittel: **Purgen,** sowie in Gestalt einer 1 : 100 bereiteten alkoholischen Lösung als sehr empfindlicher Indikator in der Maßanalyse (Alkalimetrie). Dasselbe ist zu diesem Zweck nicht verwendbar bei Gegenwart von Ammoniaksalzen. Auch die Gegenwart von viel Alkohol, sowie erhöhte Temperatur schwächen die Empfindlichkeit des Phenolphtaleïns als Indikator ab.

Prüfung. Die Reinheit des Phenolphtaleïns ergibt sich durch die Farbe, die Flüchtigkeit und die klare Löslichkeit in 12 Tln. Weingeist und in 100 Tln. verdünnter Natronlauge (1 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 50 ccm Wasser): Fluoran, s. unten.

Tetrajodphenolphtaleïn: $C^{20}H^{10}J^4O^4$, **Nosophen, Jodophen,** wird durch Einwirkung von Jod-Jodkalium auf Phenolphtaleïn, welches in Natronlauge gelöst ist, und darauffolgendes Ansäuern des Reaktionsproduktes oder durch Einwirkung von Chlorjod auf Phenolphtaleïn, gelöst in Essigsäure, gebildet. Dasselbe soll als Jodoformersatz dienen; gelbes, geruchloses, in

Wasser unlösliches, bei 255° schmelzendes Pulver. Das Natriumsalz desselben wird als **Antinosin** bezeichnet. Dasselbe bildet ein blaues, in Wasser lösliches Pulver. Das Wismutsalz des Tetrajodphenolphtaleïns wird **Eudoxin** genannt; rötlichbraunes, in Wasser unlösliches Pulver. Das Quecksilbersalz wird unter der Bezeichnung **Apallagin** als Antiseptikum empfohlen (Classen).

Resorcinphtaleïn: $C^{20}H^{12}O^5$, **Fluoresceïn**, entsteht durch Erhitzen von 5 Tln. Phtalsäureanhydrid mit 7 Tln. Resorcin auf 195 bis 200° oder durch 10stündiges Erhitzen dieses Gemisches mit 3,5 Tln. entwässerter Oxalsäure auf 110 bis 117°. Ist die Masse nach dem Aufschäumen fest und trocken geworden, so wird sie mit Wasser ausgekocht, alsdann in Natronlauge gelöst und aus dieser Lösung das Fluoresceïn durch eine Säure gefällt:



$$C^8H^4O^3 + 2\,C^6H^4(OH)^2 = C^{20}H^{12}O^5 + 2\,H^2O.$$

Das durch Säuren ausgefällte Fluoresceïn bildet ein gelbrotes, das aus Alkohol umkristallisierte ein dunkelrotes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser, Äther und Benzol fast unlöslich, in Alkohol mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz löslich ist. In Ätzalkalilaugen löst es sich mit schön roter Farbe auf und zeigt dann, selbst noch in den verdünntesten Lösungen, eine prachtvolle grüngelbe Fluoreszenz.

Als die Grundsubstanz des Fluoresceïns wird das Fluoran, Phenolphtaleïnanhydrid: $C^{20}H^{12}O^3$, betrachtet, welches in kleiner Menge als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phenolphtaleïns resultiert. Das Fluoran bildet farblose, bei 180° schmelzende Nadeln, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün fluoresziert.

Das Natriumsalz des Fluoresceïns wird Uranin genannt.

Tetrabromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^4O^5$, welches das als Farbstoff geschätzte Eosin darstellt, bildet sich bei der Einwirkung von Brom auf in Eisessig suspendiertes Fluoresceïn. Auch durch Einwirkung von Brom auf alkalische Fluoresceïnlösung unter Mitwirkung des elektrischen Stromes wird Eosin gewonnen. Dasselbe ist ein gelb- bis braunrotes Pulver. Das Eosinkalium: $C^{20}H^6K^2Br^4O^5 + 6\,H^2O$, bildet als „wasserlösliches Eosin" ein Handelsprodukt. Es kristallisiert in roten, goldgrün schimmernden Blättchen, welche sich in Wasser und in Alkohol mit schön morgenroter Farbe lösen und Wolle und Seide schön rosa färben.

Methyleosin und Äthyleosin, bereitet durch Erhitzen von Eosin mit Methyl- bzw. Äthylalkohol und Schwefelsäure, dienen in Gestalt ihrer Kaliumsalze als Primerose und Erythrin zu Färbereizwecken. Zu dem gleichen Zweck findet Tetrajodfluoresceïn: $C^{20}H^8J^4O^5$, in Gestalt seines Alkalisalzes als Erythrosin, Dianthin; Benzylfluoresceïn: $C^{20}H^{11}(C^7H^7)O^5$, als Chrysolin; Dinitrodibromfluoresceïn: $C^{20}H^8Br^2O^5(NO^2)^2$, als Safrosin, Napolin, Daphnin, Kaiserrot, Lutetienne oder Eosinscharlach; Di- und Tetrachlorfluoresceïn als Phloxin, Cyanosin oder *Rose bengale* Verwendung.

Tetrajodfluoresceïn, **Jodeosin**: $C^{20}H^8J^4O^5$, wird aus Fluoresceïn, entsprechend dem Jodphenolphtaleïn (s. S. 1273), oder durch Einwirkung von Jod auf alkalische Fluoresceïnlösung unter Mitwirkung des elektrischen Stromes dargestellt. Dasselbe dient als Indikator bei der maßanalytischen Bestimmung der Alkaloide (s. dort). Dasselbe bildet ein scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches sich in Weingeist mit tiefroter, in Äther mit gelbroter Farbe löst. In Wasser, welches mit einer Spur Salzsäure versetzt ist, ist es vollständig unlöslich.

Prüfung. Um die Brauchbarkeit des Jodeosins als Indikator zu konstatieren, übergieße man in einer etwa 250 ccm fassenden Flasche aus weißem, widerstandsfähigem Glase 100 ccm Wasser mit einer 1 cm hohen Schicht von vollständig neutralem Äther, füge einen Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und 10 Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500 in Alkohol) zu und schüttele kräftig um; die wässerige Schicht muß alsdann ungefärbt bleiben. Fügt man hierauf der Mischung zwei Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zu, so muß nach erneutem kräftigen Schütteln die untere wässerige Schicht blaßrosa gefärbt erscheinen.

Um die Brauchbarkeit der benutzten, mit Glasstopfen verschlossenen Schüttelflasche, des angewendeten Äthers und Wassers zu prüfen, schüttele man kräftig in derselben 100 ccm Wasser mit 1 cm hoher Ätherschicht und 10 Tropfen Jodeosinlösung: es trete hierbei keine Färbung des Wassers ein, wohl aber, wenn der Mischung noch ein Tropfen $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zugefügt wird. Sollte bereits ohne letzteren Zusatz eine blasse Rosafärbung des Wassers eintreten, so füge man aus einer Bürette tropfenweise $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, nach Zusatz jedes Tropfens kräftig umschüttelnd, zu, bis die Blaß-Rosafärbung eben verschwindet. Die hierzu verbrauchte, unter normalen Verhältnissen sehr geringe Säuremenge ist nötigenfalls bei späteren Titrationen von den zur Sättigung des zu bestimmenden Alkaloids erforderlichen ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure in Abzug zu bringen.

Zu dem Fluoresceïn steht in Beziehung der in Form seines Chlorzinkdoppelsalzes als Pyronin oder auch als *Rose* bezeichnete Farbstoff: $(CH^3)^2N . C^6H^3 < {CH \atop O} > C^6H^3 : N(CH^3)^2Cl$. Derselbe entsteht aus dem Einwirkungsprodukt des Formaldehyds auf Dimethyl-meta-Amidophenol: $C^6H^4 \begin{cases} OH & 1 \\ N(CH^3)^2 & 3 \end{cases}$, dem Dioxy-Tetramethyldiamidodiphenylmethan: $(CH^3)^2N . C^6H^3 \overset{OH \quad HO}{\underset{CH^2}{< \quad >}} C^6H^3 . N(CH^3)^2$, durch Behandeln mit wasserentziehenden und oxydierenden Agenzien. Das Pyronin besitzt in Lösung eine schön rote Farbe mit gelber Fluoreszenz. Auf Seide und mit Tannin gebeizter Baumwolle erzeugt es ein schönes Rosa. Seine Lösung wird durch Alkalien allmählich entfärbt; Mineralsäuren färben dieselbe gelb.

Pyrogallolphtaleïn: $C^{20}H^{10}O^7$, Galleïn, durch Erhitzen von Pyrogallussäure mit Phtalsäureanhydrid entstehend, bildet braunrote, blau schillernde Kristalle, die sich in Alkohol mit dunkelroter, in Kalilauge mit blauer Farbe lösen. Konzentrierte Schwefelsäure verwandelt in der Wärme das Galleïn in einen blauen Farbstoff, das Coeruleïn: $C^{20}H^8O^6$.

Rhodamine werden prächtig rot und mit starker Fluoreszenz färbende Phtaleïne genannt, welche durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid, Meta-Amidophenol oder dessen Dialkylderivaten mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten werden. Den Rhodaminen verwandte Farbstoffe entstehen auch, wenn an Stelle von Phtalsäureanhydrid Bernsteinsäureanhydrid angewendet wird: Rhodamin S.

In naher Beziehung zu den Rosolsäuren und den Phtaleïnen stehen die Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Benzotrichlorid auf Phenole gebildet werden. Hierzu gehört z. B. das Benzaurin: $C^{19}H^{14}O^2$, aus Phenol und Benzotrichlorid dargestellt, welches die Faser goldgelb färbt, und das Anthracenviolett, aus Pyrogallol und Benzotrichlorid dargestellt.

VI. Naphtalinfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, welche sich vom Naphtalin ableiten, sind bereits früher das Campobello- und Martiusgelb, sowie das Naphtalizarin und die Naphtolorangen erwähnt worden. Von den übrigen, sehr zahlreichen Naphtalinfarbstoffen mögen im nachstehenden nur noch einige der bekanntesten eine kurze Erörterung finden.

Als Naphtolgelb S finden die Salze der Dinitronaphtolsulfosäure Verwendung.

Unter dem Namen Naphtolgrün wird die Eisenverbindung der durch Einwirkung von salpetriger Säure auf β-Naphtolsulfosäure entstehenden Nitrosoverbindung in der Wollfärberei verwendet.

Als Magdalarot, Sudanrot oder Naphtalinrot findet das salzsaure Salz des Azodinaphtylamins: $C^{30}H^{21}N^{3}$, $HCl + H^{2}O$, in der Seidenfärberei Verwendung. Nach Julius kommt demselben die Formel $C^{30}H^{21}N^{4}.Cl$ zu, und steht es zu den Safraninen in Beziehung. Dasselbe wird gebildet beim Erhitzen von Amidoazonaphtalin (durch Einwirkung von salpetriger Säure auf erwärmte alkoholische Naphtylaminlösung entstehend) mit Naphtylamin. Das Magdalarot kristallisiert in grünen, metallglänzenden Nadeln, welche sich in Alkohol mit prächtig roter Farbe lösen. Die alkoholische Lösung zeigt einen starken Dichroismus, indem sie im durchfallenden Licht durchsichtig rosenrot, im reflektierten Licht undurchsichtig feuerfarbig erscheint.

Bordeaux R und Bordeaux G entstehen als schön bordeauxrote Farbstoffe bei der Einwirkung von Diazonaphtalinchlorid: $C^{10}H^{7}.N^{2}.Cl$ (aus salzsaurem Naphtylamin und Natriumnitrit darstellbar), auf eine alkalische Lösung der beiden isomeren β-Naphtoldisulfosäuren. Das Echtrot, Roccellin, Amarantrot oder Croceïn wird gebildet bei der Einwirkung von Diazonaphtalinsulfosäure auf β-Naphtolsulfosäure. Auch die als *Rouge français* und als Biebricher Scharlach bezeichneten roten Farbstoffe gehören letzterer Gruppe von Naphtalinderivaten an. Zu ihrer Darstellung werden die Sulfosäuren des Amidoazobenzols in Diazoverbindungen verwandelt und diese in alkalischer Lösung mit β-Naphtol in Reaktion versetzt.

Als Ponceau R wird ein schön roter Farbstoff bezeichnet, welcher durch Einwirkung von β-Naphtoldisulfosäure auf die Diazoverbindung des Xylols entsteht. Ponceau RR und Ponceau RRR sind höhere Homologe von Ponceau R.

Coccinin, ein scharlachroter Farbstoff, ist das Einwirkungsprodukt von β-Naphtoldisulfosäure auf Diazoanisol; Croceïn-Scharlach das Reaktionsprodukt zwischen β-Naphtolsulfosäure und Diazobenzolsulfosäure.

Kongorot: $\begin{array}{l} C^{6}H^{4}-N^{2}-C^{10}H^{5}(NH^{2})SO^{3}Na \\ | \\ C^{6}H^{4}-N^{2}-C^{10}H^{5}(NH^{2})SO^{3}Na \end{array}$, färbt Baumwolle in alkalischer Lösung scharlachrot. Die rote Farbe wird selbst durch sehr verdünnte Säuren in Blau übergeführt, da die freie Sulfosäure eine blaue, ihre Salze eine rote Farbe zeigen. Zur Darstellung des Kongorots führt man Benzidin durch Einwirkung von salpetriger Säure in eine Tetraazoverbindung über und läßt diese auf α-Naphtylaminsulfosäure reagieren. Wird das Benzidin bei der Darstellung des Kongorots durch Dimethylbenzidin, Tolidin, ersetzt, so wird das als roter Farbstoff geschätzte Benzopurpurin 4 B gebildet.

Durch Einwirkung der Tetraazoverbindung des Benzidins auf Sulfanilsäure und Phenol entsteht das Kongogelb, durch Einwirkung auf salicylsaures Natrium das Chrysamin oder Flavophenin, beides gelbe Baum-

wollfarbstoffe; durch Einwirkung auf Amidonaphtolsulfosäure und Phenol das Diamingrün.

Naphtolschwarz wird durch Einwirkung von diazotierter β-Naphtylamindisulfosäure auf β-Naphtoldisulfosäure, Naphtylaminschwarz durch Einwirkung von diazotierter α-Naphtylamindisulfosäure auf α-Naphtylamin erhalten.

Zu den Azo-Naphtalinfarbstoffen gehören ferner die Orange G, das Azorubin, das Tuchrot, das Diamantschwarz, das Platinschwarz, das Diaminreinblau, das Columbiaschwarz, das Columbiagrün, das Para-Nitranilinrot und viele andere.

VII. Anthracenfarbstoffe.

Von den Farbstoffen, die sich vom Anthracen ableiten, sind das Alizarin, das Purpurin, die Alizarinorange und das Alizarinblau als die wichtigsten zu bezeichnen. Über deren Darstellung und Eigenschaften siehe unter Anthracen. Zu den Anthracenfarbstoffen gehören ferner das Alizaringrün und das Alizarinindigblau, welche beim Erhitzen von Alizarinblau mit rauchender Schwefelsäure entstehen, sowie das Anthracenblau, welches beim Erhitzen von Dinitroanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure gebildet wird, und manche andere.

Nachweis der Teerfarbstoffe in Wurst und Wursthüllen. Nach dem Gesetz vom 4. Juli 1908 ist nicht nur das Färben der Wurst, sondern auch der Wursthüllen verboten, mit Ausnahme der Hülle der Wurstwaren, bei denen die Gelbfärbung (durch Safran) herkömmlich, als solche ohne weiteres erkennbar ist und diese Verwendung nicht gegen andere Vorschriften (z. B. Verwendung schädlicher Farben) verstößt.

Zum Nachweis der Teerfarbstoffe wird die Wurstmasse (25 bis 50 g) getrocknet, zerkleinert und mit Äther entfettet. Das gleiche geschieht mit der fein zerschnittenen Wursthülle (5 bis 10 g). Nach Entfernung des Äthers werden diese Materialien eine Stunde lang in einem Becherglase mit wässeriger Natriumsalicylatlösung von 5 Proz. im siedenden Wasserbade erhitzt. Hierauf gießt man den heißen Auszug, welcher bei Anwesenheit von künstlichen Farbstoffen gefärbt ist, möglichst vollständig durch wenig Watte oder ein Filter ab und wiederholt das Ausziehen nochmals mit etwas Natriumsalicylatlösung. Die vereinigten Auszüge werden alsdann mit einigen ccm verdünnter Schwefelsäure und einigen Fäden fettfreier Wolle in einem Becherglase versetzt und eine Stunde lang im siedenden Wasserbade erwärmt. Die Wollfäden, welche bei Gegenwart von künstlichen Farbstoffen mehr oder minder intensiv gefärbt erscheinen, werden hierauf zunächst mit Wasser und schließlich mit Alkohol und Äther abgewaschen (E. Spaeth).

Anwendung der Teerfarbstoffe. Die Art und Weise, in der die Teerfarbstoffe auf der Faser befestigt werden, ist bei Seide und Wolle eine sehr einfache. Mit Ausnahme des Anilinschwarzes, welches erst aus geeigneten Mischungen direkt auf der Faser erzeugt wird, und des Alizarins, bei dem eine vorhergehende Beizung der zu färbenden Stoffe nötig ist (s. S. 1250), geschieht die Anwendung der Teerfarbstoffe zum Färben animalischer Fasern derartig, daß man die gebleichten und die gereinigten Gespinste oder Gewebe in verdünnte wässerige oder alkoholische Lösungen der betreffenden Farbstoffe einbringt und sie darin so lange hin und her bewegt, bis die Faser den gewünschten Farbenton angenommen hat. Das Färben von Seide geschieht gewöhnlich in 30 bis 40° warmen Farbstofflösungen, das Färben von Wolle in Lösungen von 75 bis 80°. Um die Farbennuance noch etwas

feuriger zu machen, fügt man bisweilen der Farbstofflösung eine kleine Menge Alaun oder Zinnsalz zu.

Ein Teil der Teerfarbstoffe liefert nur in neutraler oder schwach essigsaurer Lösung (Bade) schöne Nuancen, z. B. das Rosanilin und viele seiner Abkömmlinge, ein anderer Teil erfordert dagegen die Gegenwart einer Säure oder eines sauren Salzes, um als Farbstoff vollständig zur Geltung zu kommen, z. B. die meisten Sulfosäuren und die Phtaleïne.

Die vegetabilische Faser ist, mit Ausnahme der Jute, nicht ohne weiteres imstande, die Teerfarbstoffe direkt zu fixieren. Um daher Baumwolle damit zu färben, ist es nötig, dieselbe zuvor zu „animalisieren", d. h. sie mit Eiweiß, Caseïn, Leim oder anderen tierischen Stoffen zu imprägnieren, oder sie zuvor mit Beizmitteln, wie Aluminium- und Zinnsalzen, oder mit Tannin, Ölsäure usw. zu behandeln.

Außer zum Färben von Seide, Wolle und Baumwolle dienen die Teerfarbstoffe auch zum Färben von Leder, Federn, Horn, Elfenbein, Stroh, Papier, Tapeten, Spielwaren usw., sowie zur Herstellung von Tinten, gefärbten Firnissen, Lacken usw. Nicht unbeträchtliche Mengen von Teerfarben finden auch in der Zeugdruckerei, sowie zur Herstellung von Druckfarben überhaupt Verwendung.

D. Ätherische Öle.

Als ätherische Öle bezeichnet man Gemenge chemisch differenter, stark riechender, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender flüchtiger Verbindungen. Obschon die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Öle ihrer chemischen Natur nach der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehört oder in naher Beziehung zu derselben steht, so lassen sich dieselben doch nicht direkt als solche in diese Verbindungsklasse einreihen, weil sie keine einheitlichen chemischen Individuen, sondern nur Gemenge verschiedener, zum Teil nur unvollkommen erforschter Verbindungen repräsentieren. Das gemeinsame Band, welches die als ätherische Öle bezeichneten Pflanzenstoffe zu einer Gruppe zusammenhält, besteht weniger in dem gemeinsamen chemischen Charakter, als in gewissen äußerlichen, meist physikalischen Merkmalen, die denselben sämtlich mehr oder minder eigentümlich sind.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, kommen die ätherischen Öle besonders im Pflanzenreiche, und zwar in den überwiegend meisten Fällen fertig gebildet vor. Der aromatische Geruch der Pflanzen ist gewöhnlich durch das Vorhandensein ätherischer Öle bedingt. Aus tierischen Substanzen ist bisher kein genauer charakterisiertes ätherisches Öl isoliert worden, obschon der starke Geruch mancher tierischer Sekrete auf deren Anwesenheit (Ameisenöl, Ambraöl, Zibetöl usw.) hinzudeuten scheint. Einige Pflanzen bzw. Pflanzenteile enthalten die betreffenden ätherischen Öle nicht fertig gebildet, vielmehr entstehen letztere erst durch den Zerfall anderer von der Pflanze gebildeter, geruchloser Verbindungen. Diese im lebenden und getrockneten Zustande geruchlosen

Pflanzenteile entwickeln meist erst dann einen charakteristischen Geruch, wenn sie genügend zerkleinert mit kaltem Wasser in Berührung gebracht und die darin enthaltenen, an sich geruchlosen Bestandteile durch Einwirkung von Enzymen gespalten werden. Zu letzterer Art von ätherischen Ölen, den sogenannten Fermentolen, gehört z. B. das ätherische Bittermandelöl und das ätherische Senföl.

In den Pflanzen, welche reich an ätherischem Öl sind, ist dasselbe bereits in den noch ganz jungen Individuen in beträchtlicher Menge vorhanden. Bis zum Beginn der Blütezeit wächst dann der Gehalt an Riechstoffen. Hierauf tritt jedoch eine Verminderung derselben, sowohl in der prozentualen als auch in der absoluten Menge, ein, da eine gewisse Menge von ätherischem Öl aufgebraucht wird, und zwar in der Zeit, während sich in der Blüte der Akt der Befruchtung vollzieht. Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß auch während dieser Periode eine Neubildung von Riechstoffen stattfindet, so vermag diese doch den Verbrauch an solchen nicht zu decken. Die ätherischen Öle gehören daher in den betreffenden Pflanzen zu denjenigen Stoffen, welche im Organismus derselben aufgezehrt werden, um den Fortbestand der Pflanze zu sichern (Roure-Bertrand Fils).

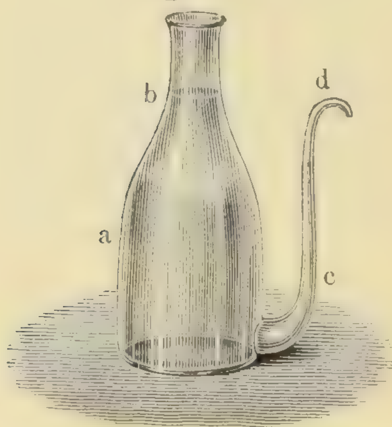
In vielen Fällen dürften jedoch die ätherischen Öle auch der Pflanze als Schutzstoffe, bisweilen auch als Mittel zur Anlockung von Insekten (z. B. in den Blüten) dienen.

Der Gehalt an ätherischem Öl ist in den Pflanzen der verschiedenen Familien, ja häufig sogar in den Vertretern ein und derselben Pflanzengattung ein sehr verschiedener. Aus den Pflanzen der Familie der Kryptogamen und der Palmen, von denen nur sehr wenige aromatisch riechen, sind bisher ätherische Öle in erheblicher Menge nicht dargestellt worden; in sehr bescheidenem Umfange ist dies aus einigen Lebermoosen und Farnen geschehen. Von den phanerogamen Pflanzen, welche meist ätherisches Öl enthalten, sind es besonders die Familien der Aurantiaceen, der Umbelliferen, der Labiaten, der Eucalypteen, der Myrtaceen, der Coniferen, der Cruciferen, der Rutaceen, die sich durch besonderen Reichtum an ätherischem Öl auszeichnen. Gewöhnlich enthalten nicht alle Organe der betreffenden Pflanzen beträchtliche Mengen ätherischen Öls; ist letzteres bei den verschiedenen Teilen desselben Gewächses der Fall, so zeigen sich jedoch häufig Unterschiede, sowohl bezüglich der Quantität als auch der Qualität, wie z. B. bei dem Öl aus den Blättern, Blüten und Früchten der Pomeranzen, aus der Wurzel, dem Stengel und den Früchten des Fenchels, aus der Wurzel, der Rinde und den Blättern des Zimtstrauches usw. Auf die Menge und die Beschaffenheit der ätherischen Öle hat ferner auch das Klima, der Boden, das Alter, die Art der Entwickelung und das Entwickelungsstadium der Pflanze, die Jahreszeit, die Stärke der Belichtung, sowie die Art der Gewinnung einen gewissen Einfluß. Das ätherische Öl frischer Pflanzenteile ist häufig von dem verschieden, welches dieselben nach vorhergegangenem Trocknen liefern, da hierbei durch Enzymwirkung bisweilen

Neubildung von ätherischem Öl stattfindet (s. *Oleum valerianae*). In den einzelnen Pflanzenteilen befindet sich das ätherische Öl gewöhnlich in besonderen Zellen, Öldrüsen oder Sekretbehältern, welche zerstreut im Zellgewebe, oder auf der Oberfläche der Blätter, oder als Endzellen von Haaren vorkommen.

Darstellung. Die gewöhnlichste Methode der Gewinnung der ätherischen Öle besteht darin, daß man die genügend zerkleinerten Pflanzenteile im frischen oder getrockneten Zustande in Destillierblasen mit Wasser oder mittels gespannter Wasserdämpfe der Destillation unterwirft. In dem ersteren Falle wird das zu destillierende Material in der Destillierblase mit Wasser angerührt und letzteres dann direkt oder durch den Doppelmantel der Blase oder endlich durch ein Schlangenrohr, in die gespannter Dampf eingeleitet wird, zum Sieden erhitzt. In dem letzteren Falle strömt der Dampf direkt in das trockene oder in Wasser in der Destillierblase liegende ölhaltige Material hinein. Obschon der Siedepunkt aller ätherischen Öle wesentlich höher liegt als der des Wassers, so gehen sie doch mit Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen über und sammeln sich je nach ihrem spez. Gew. auf der Oberfläche oder am Boden des wässerigen Destillats an. Zur Trennung des überdestillierten Öls von dem mit übergegangenen, spezifisch schwereren Wasser bedient man sich der sogenannten Florentiner Flaschen (s. Fig. 100).

Fig. 100.



Um das in dem mitüberdestillierten Wasser gelöst bleibende ätherische Öl zu gewinnen, scheidet man dasselbe entweder durch Zusatz von Kochsalz ab, oder man unterwirft das mit Öl gesättigte Wasser einer nochmaligen Destillation, bei der man nur die ersten, die Hauptmenge des betreffenden Öles enthaltenden Anteile sammelt, oder endlich man destilliert es über ein neues Quantum der betreffenden Vegetabilien — Kohobation —.

Bei der Darstellung der ätherischen Öle durch Dampfdestillation finden unter Umständen auch Zersetzungen der eiweißartigen oder sonstigen Bestandteile der angewendeten Materialien in kleinerem oder größerem Umfange statt. Dieselben machen sich häufig durch einen krautartigen Beigeruch der frisch destillierten ätherischen Öle bemerkbar. Die direkt gewonnenen ätherischen Öle sind daher, wenn die Destillation nicht mit der entsprechenden Vorsicht ausgeführt oder zu lange ausgedehnt wurde, noch einer Reinigung, sei es durch direkte Destillation oder durch nochmalige Destillation mit Wasserdämpfen, zu unterwerfen.

Zur Erzielung technisch brauchbarer ätherischer Öle ist es häufig auch erforderlich, die schwerer flüchtigen, weniger angenehm riechenden Bestandteile der Pflanzen, welche erst am Ende der Destillation oder bei Anwendung von starkem Dampfdruck übergehen, von dem Hauptdestillat zu sondern.

Einige ätherische Öle, welche in besonders reichlicher Menge in den betreffenden Pflanzenteilen enthalten sind und bei denen die Feinheit des Geruchs durch die Destillation beeinträchtigt wird, werden durch Auspressen gewonnen. Letzteres geschieht z. B. mit den ätherischen Ölen der Früchte der verschiedenen Citrusarten. Einige ätherische Öle, die nur in sehr geringer Menge in den betreffenden Vegetabilien enthalten sind, werden auch in der Weise gewonnen, daß man die Riechstoffe der Pflanzenteile mit Fett, fettem Öl oder seltener mit Vaseline extrahiert.

Diese Fettauszüge, „Pommades", werden nach zwei Methoden dargestellt, durch Infusion oder durch Enfleurage. Die Infusion erfolgt in großen, doppelwandigen, verzinnten Kesseln, in welchen das Fett durch Dampf erwärmt und dann unter häufigem Umrühren mit den zu extrahierenden Blüten zusammengebracht wird. Die so erzielten Fettauszüge werden durch hydraulische Pressen ausgepreßt, durch Absetzenlassen und Kolieren geklärt und dann als „Pommades" in den Handel gebracht.

Um besonders feine, leicht veränderliche Parfüms dem Fett einzuverleiben, bedient man sich des Verfahrens der Enfleurage. Hierbei werden die frischen Blüten zwischen Glasplatten, die mit einer dünnen Schicht reinen Fettes überzogen sind, gebracht. Diese Glasplatten werden in Rahmen eingeschoben, die aufeinander gestellt kleine, die Blüten ringsum einschließende Kästen bilden. In letzteren nimmt dann das Fett bei gewöhnlicher Temperatur das Parfüm der angewendeten Blüten auf, namentlich wenn die Blüteneinlage häufig erneuert wird. Bei der Enfleurage produzieren bisweilen die abgepflückten Blüten, besonders die Jasminblüten, noch beträchtliche Mengen von ätherischem Öl, so daß hierbei viel größere Mengen von Öl zur Aufnahme gelangen, als unmittelbar nach dem Abpflücken der Blüten in denselben enthalten war.

Nach letzteren Methoden gewinnt man die Parfüms der Veilchen, der Hyazinthen, der Reseda, des Jasmins, der Tuberosen usw.

Um aus diesen Fettauszügen die sogenannten „Extraits" darzustellen, werden dieselben in kupfernen mit Rührwerk versehenen Trommeln mit Alkohol extrahiert. Der Alkohol nimmt hierbei fast gar nichts von dem Fett, wohl aber den größten Teil der Riechstoffe auf.

Zur Gewinnung von sehr feinen Parfüms ist auch die Extraktion der betreffenden Pflanzenteile mit Methyl- und Äthylchlorid oder mit Petroleumäther bei gewöhnlicher Temperatur und zur Entfernung des Lösungsmittels darauffolgende Destillation in Vakuumapparaten empfohlen worden. Die frischen Blüten werden zu diesem Zweck in geeigneten Extraktoren mit den flüchtigen Lösungsmitteln, z. B. Petroleumäther, übergossen und mit denselben einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung gelassen. Nach dem Ablassen des Lösungsmittels wird alsdann diese Operation noch mehrere Male wiederholt. Das Lösungsmittel wird hierauf bei möglichst niedriger Temperatur abdestilliert. Die auf diese Weise gewonnenen *„Parfums naturels"* enthalten noch Pflanzenwachs, Harz usw.; dieselben werden daher zu deren Entfernung noch mit Alkohol behandelt, die alkoholische Lösung filtriert und durch Destillation im Vakuum von Alkohol befreit: alkohollösliche Blütenextrakte. Durch Destillation der letzteren mit Wasserdämpfen, soweit hierdurch nicht nachträgliche Veränderungen des Parfüms eintreten, Ausschütteln des Destillats unter Zusatz von Kochsalz mit Äther und schließliches Abdestillieren desselben werden die ätherischen Blütenextrakte gewonnen.

Patentierte oder terpenfreie ätherische Öle nennt H. Haensel in Pirna die unter Anwendung besonderer, nicht näher bekannter Apparate von Terpenen mehr oder minder befreiten ätherischen Öle. Die von Haensel dargestellten „terpenfreien ätherischen Öle" zeigen einen intensiveren, angenehmeren Geruch und Geschmack als die gewöhnlichen ätherischen Öle. Sie besitzen ein höheres spez. Gew., sowie eine größere Löslichkeit in verdünntem Alkohol und auch in Wasser, als die entsprechenden terpenhaltigen Öle.

Das bei der Darstellung der ätherischen Öle durch Destillation mit Wasserdämpfen resultierende wässerige Destillat enthält bisweilen kleine

Mengen von freien Fettsäuren, wie z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, bisweilen auch geringe Mengen von Methyl- und Äthylalkohol, vermutlich Zersetzungsprodukte von zusammengesetzten, in den betreffenden Pflanzen vorkommenden Äthern, sowie gelegentlich auch kleine Mengen von Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Acetaldehyd, Furfurol usw.

Eigenschaften. Die ätherischen Öle bilden mit vereinzelten Ausnahmen, z. B. Irisöl und Arnikablütenöl, bei gewöhnlicher Temperatur Flüssigkeiten, deren Geruch und Geschmack dem Aroma der Pflanzenteile entspricht, aus denen sie dargestellt sind. Der Wohlgeruch der ätherischen Öle wird meist durch das Zusammenwirken mehrerer Riechstoffe bedingt, so daß die künstlich dargestellten Hauptbestandteile derselben als solche ohne weiteres noch keinen vollwertigen Ersatz der naturellen Produkte bilden. Erst durch Kombinierung der einzelnen Geruchsträger, welche bei dem chemischen Studium der ätherischen Öle als solche erkannt wurden, ist es der Parfümerietechnik in manchen Fällen gelungen, diesen Mangel der Kunstprodukte zu beseitigen. Die überraschenden Resultate, welche die wissenschaftliche Forschung auf dem Gebiete der ätherischen Öle in reicher Fülle in den letzten 20 Jahren zu verzeichnen hat, sind daher für die Praxis von hoher Bedeutung geworden.

Bei starker Abkühlung, bisweilen auch schon bei langer Aufbewahrung bei gewöhnlicher Temperatur scheiden verschiedene ätherische Öle (die sauerstoffreichen) feste kristallinische Stoffe — Stearoptene oder Campher — ab, während ein anderer Teil derselben dabei flüssig bleibt — das Eleopten —. Bei der Destillation mit Wasserdämpfen gehen sie meist ohne merkliche Zersetzung über, bei der direkten Destillation erleiden einige sauerstofffreie, ätherische Öle eine teilweise Polymerisation. Die Konsistenz derselben ist eine sehr verschiedene; während einige dünnflüssig und leicht beweglich sind (Terpentinöl, Citronenöl usw.), zeichnen sich andere durch eine gewisse Dickflüssigkeit aus (Copaivaöl, Cubebenöl usw.).

Das spez. Gew. der zahlreichen Öle, in denen Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^{n}$ als Bestandteile prävalieren, ist niedriger als das des Wassers (0,85 bis 0,95), wogegen das spez. Gew. der an sauerstoffhaltigen Bestandteilen reichen ätherischen Öle sich dem des Wassers nähert, in einigen Fällen sogar noch höher als letzteres ist (Nelken-, Zimt-, Petersilien-, Senf-, Bittermandelöl usw.). Auch der Siedepunkt liegt bei den an sauerstoffhaltigen Bestandteilen reichen ätherischen Ölen beträchtlich höher als bei den vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen bestehenden.

Die Mehrzahl der ätherischen Öle ist nahezu ungefärbt; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch eine gelbliche bis braune Farbe an. Einzelne grün gefärbte Öle, z. B. Bergamottöl, verdanken ihre Färbung einer geringen Beimengung von Chlorophyll, die blau gefärbten, z. B. die Öle von *Matricaria Chamomilla*, *Artemisia Absynthium*, *Achillea*

millefolium, Anthemis nobilis usw., dem Gehalt eines mit Wahrscheinlichkeit der Formel $(C^{10}H^{16}O)^n$ entsprechenden Terpenabkömmlings. Diese als Azulen bezeichnete, sehr unbeständige Verbindung scheint in den betreffenden Pflanzen nicht präexistierend vorhanden zu sein, sondern bei der Destillation derselben mit Wasserdämpfen erst gebildet zu werden. Die Azulene verschiedenen Ursprungs stehen nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zueinander in naher Beziehung. Gelb gefärbt ist das Curcumaöl. Nur wenige ätherische Öle zeigen Fluoreszenz, wie z. B. das römische Kümmelöl, das Nigellaöl, das Salbeiöl, das Neroliöl.

Im frisch bereiteten Zustande ist die Reaktion der ätherischen Öle mit wenigen Ausnahmen eine neutrale; bei längerer Aufbewahrung nehmen sie jedoch teilweise saure Reaktion an. Die sauerstoffarmen ätherischen Öle besitzen meist Rotationsvermögen, und zwar lenken sie die Polarisationsebene bald nach links, bald nach rechts ab. Einzelne derselben sind sogar in einer links- und in einer rechtsdrehenden Modifikation bekannt (Terpentin-, Citronenöl usw.). Die sauerstoffreichen ätherischen Öle zeigen nur ein schwaches Rotationsvermögen; viele ihrer sauerstoffhaltigen Bestandteile sind sogar ohne Einwirkung auf den polarisierten Lichtstrahl. Lichtbrechungsvermögen ist bei vielen ätherischen Ölen in hohem Maße vorhanden.

In Wasser lösen sich die ätherischen Öle nur wenig auf, obschon das damit geschüttelte Wasser Geruch und Geschmack davon annimmt. Umgekehrt sind auch die ätherischen Öle imstande, eine kleine Menge Wasser aufzulösen. Das Lösungsvermögen des Alkohols vermindert sich mit dem Wassergehalt, so daß schon in Alkohol von 90 bis 91 Proz. manche der sauerstoffarmen ätherischen Öle nur wenig löslich sind. In Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig, fetten Ölen und meist auch in Schwefelkohlenstoff lösen sie sich leicht auf. Auf Papier getropft, rufen sie vorübergehend einen durchscheinenden Fleck hervor.

Bei der verschiedenartigen Zusammensetzung, welche die ätherischen Öle besitzen, ist naturgemäß auch ihr Verhalten gegen Agenzien ein sehr verschiedenes. Es soll letzteres daher im wesentlichen bei der Einzelbesprechung der verschiedenen Gruppen bzw. deren hauptsächlichsten Vertretern erörtert werden.

Durch Einwirkung von Luft und Licht erleiden die ätherischen Öle nach kürzerer oder längerer Zeit eine Veränderung, welche man als Verharzung bezeichnet. Sie nehmen hierbei allmählich gelbe bis braune Farbe, saure Reaktion und dickflüssige Beschaffenheit an und verwandeln sich schließlich in eine zähe, beinahe feste, harzartige Masse. Durch die Verharzung erleidet der Geruch und der Geschmack der ätherischen Öle eine Veränderung, das spez. Gew. und der Siedepunkt eine Erhöhung und die Löslichkeit in anderen Flüssigkeiten eine Verminderung.

Im I. anorg. Tl., S. 135, wurde bereits erwähnt, daß Terpentinöl und andere terpenreiche ätherische Öle die Fähigkeit erlangen, ozoni-

sierend zu wirken, wenn sie mit Luft oder Sauerstoff bei Lichtzutritt geschüttelt werden. Derartige Öle bleichen z. B. Indigolösung, scheiden aus Jodkalium Jod aus, oxydieren arsenige Säure zu Arsensäure usw. Diese stark oxydierende Eigenschaft des Terpentinöles und der terpenreichen ätherischen Öle, welche beim Aufbewahren im Dunkeln jahrelang erhalten bleibt, beruht nach Engler und Weissberg nicht auf einer Beladung desselben mit Ozon oder atomistischem Sauerstoff, sondern auf der Bildung eines leicht zersetzlichen Terpensuperoxyds. Wird „ozonisiertes“ Terpentinöl unter Sauerstoffabschluß einige Stunden auf 80 bis 100^0 erhitzt, so verliert es sein Oxydationsvermögen, ohne daß dabei Sauerstoff abgegeben wird. Letzterer wird dabei zur Oxydation des Terpentinöls selbst bzw. der Terpene verbraucht.

Um die ätherischen Öle in den destillierten aromatischen Wässern quantitativ zu bestimmen, löse man in 200 ccm derselben, in einem Scheidetrichter, 60 g Kochsalz auf, schüttele wiederholt mit Äther aus, entwässere die vereinigten ätherischen Auszüge vollständig mit Chlorcalcium und destilliere den Äther in einem trockenen, genau gewogenen, leichten Kölbchen bis auf 10 bis 15 ccm ab. Der Rest des Äthers ist mit Hilfe einer Wasserstrahlluftpumpe zu verdunsten. Das Kölbchen wird zu diesem Zwecke mit einem doppelt durchbohrten Kork, in dessen eine Öffnung ein kurzes, nur bis in den Hals des Kölbchens reichendes Glasrohr (I), in dessen andere Öffnung ein bis nahezu auf das Niveau der Ätherschicht herabreichendes Glasrohr (II) eingepaßt ist, verschlossen. Rohr I wird mit der Saugpumpe, Rohr II mit einem mit Chlorcalcium gefüllten Trockenrohr in Verbindung gebracht. Tritt nun die Saugpumpe in Tätigkeit, so findet eine so rasche Verdunstung des Äthers statt, daß sich das Kölbchen außen mit Eis bekleidet. Ist der Äther verdunstet, so verschwindet der Eisbeschlag wieder. Ist letzterer bis auf einen geringen Rest geschmolzen, so setzt man die Saugpumpe außer Tätigkeit, trocknet das Kölbchen ab und wägt es, nachdem es wieder die ursprüngliche Lufttemperatur angenommen hat. Die Gewichtszunahme entspricht annähernd der Menge des ätherischen Öles in 200 g des untersuchten Wassers. Fenchel- und Pfefferminzwasser enthalten je 0,06 Proz. Öl (Beckurts, Frerichs). Bei Zimtwasser und anderen alkoholhaltigen Wässern ist an Stelle von Äther leicht flüchtiger Petroleumäther anzuwenden. Zimtwasser enthält 0,08 bis 0,1 Proz. Öl.

Die quantitative Bestimmung des ätherischen Ölgehalts der Pflanzenteile kann nur mit annähernder Genauigkeit ausgeführt werden, da es namentlich im kleinen schwierig ist, die gesamte Menge des vorhandenen ätherischen Öls ohne Verlust zu gewinnen. Die Ausbeuten an ätherischem Öl sind daher je nach dem angewendeten Verfahren verschiedene; die vollkommenen Einrichtungen des Großbetriebes liefern größere Mengen von ätherischem Öl, als dies im Kleinbetrieb der Fall ist. Ähnliche Unterschiede wie in der Quantität walten nicht selten auch in der Qualität der ätherischen Öle ob, da bei dem Großbetrieb die schwerer flüchtigen Anteile derselben vollständiger aus den betreffenden Pflanzenteilen isoliert werden, als dies bei dem Kleinbetrieb möglich ist.

Um das ätherische Öl in Pflanzenteilen annähernd zu bestimmen, extrahiere man 10 g oder mehr einer fein gepulverten Durchschnittsprobe im Soxhletschen Extraktionsapparat (siehe Milch) mehrere Stunden lang mit leicht flüchtigem Petroleumäther, verjage dann den Petroleumäther bei möglichst niedriger Temperatur (s. oben) und wäge den Rückstand nach dem

Erkalten des Extraktionskölbchens im Exsikkator (A). Hierauf verschließe man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, bringe die eine Öffnung desselben durch ein nur wenig in den Hals des Kölbchens hineinragendes Glasrohr mit einem kleinen Liebigschen Kühler in Verbindung und leite durch die andere Öffnung Wasserdämpfe, die in einem anderen Kolben entwickelt werden, so lange auf den Boden des Extraktionskölbchens, als noch ätherisches Öl hiermit übergeht. Der im Kölbchen verbleibende Destillationsrückstand werde sodann zur Trockne gebracht, bei 100° getrocknet und nach dem Erkalten gewogen (B). Die Differenz zwischen den Wägungen A und B ergibt dann annähernd die Menge des vorhanden gewesenen ätherischen Öls. Zur Kontrolle sättige man das auf diese Weise erhaltene wässerige Destillat mit Kochsalz und bestimme darin den Gehalt an ätherischem Öl, wie oben angegeben ist.

Über die quantitative Bestimmung der ätherischen Öle siehe auch C. Mann, Archiv der Pharmazie 1902, S. 149, sowie C. Beckmann, Archiv der Pharmazie 1907, S. 211 und 1909, S. 110.

Prüfung. Der hohe Preis, welchen viele ätherische Öle besitzen, gibt nicht selten Anlaß zur Fälschung derselben. Der Nachweis derartiger Verfälschungen ist in vielen Fällen mit großen Schwierigkeiten verknüpft, da einesteils die überwiegende Mehrzahl der ätherischen Öle aus an sich in der Zusammensetzung nicht konstanten Gemengen verschiedener Stoffe besteht, und anderenteils die Eigenschaften derselben durch die Art der Gewinnung, durch das Alter, die Art der Aufbewahrung, die Beschaffenheit der angewendeten Vegetabilien usw. mancherlei Veränderungen erleiden. In Anbetracht dieser Unsicherheit in der Prüfung der ätherischen Öle dürfte es sich empfehlen, dieselben entweder selbst zu bereiten, oder, wo letzteres nicht angeht, sie aus notorisch zuverlässigen Quellen zu beziehen. Handelt es sich jedoch um die Prüfung oder Beurteilung derselben, so ist es dringend zu empfehlen, hierbei ein notorisch echtes oder als brauchbar anerkanntes Öl als Vergleichsobjekt zugrunde zu legen. Der Geruch, der Geschmack, das spez. Gew. und die Löslichkeit in Alkohol werden unter obigen Bedingungen noch die meisten Anhaltspunkte zur Beurteilung der Brauchbarkeit liefern. Die Bestimmung des Siedepunktes ist in den meisten Fällen für die Prüfung der ätherischen Öle von nur sehr geringem Wert. Auch das optische Drehungsvermögen der ätherischen Öle ist meist kein konstantes, indem es sowohl durch das Alter derselben, als auch durch die Gewinnungsweise und Beschaffenheit der zur Darstellung verwendeten Pflanzenteile mehr oder minder beeinflußt wird. Ähnliches gilt von dem Lichtbrechungsvermögen und innerhalb gewisser Grenzen auch von dem spez. Gew.

Zur Verfälschung der ätherischen Öle finden fette Öle, Alkohol, Chloroform und Wasser nur sehr selten Verwendung. In den meisten Fällen handelt es sich um einen Zusatz von möglichst geruchlosem Terpentinöl oder anderen Coniferenölen, sowie von Zedernholzöl, Copaivabalsamöl, Sassafrasöl, Eucalyptusöl und von anderen billigen Ölsorten.

Fettes Öl. Ein Zusatz von fettem Öl hebt die klare Löslichkeit der zu prüfenden ätherischen Öle in Alkohol von 90 bis 91 Proz. auf. Bringt man ferner einen Tropfen davon auf weißes Papier, so verbleibt bei Anwesenheit von fettem Öl nach gelindem Erhitzen ein gleichmäßig durchscheinender Fettfleck. Bei älteren, stark verharzten und gefärbten Ölen verbleiben bisweilen die Ränder des verdunsteten Tropfens durchscheinend. In zweifelhaften Fällen erhitze man eine kleine Menge von dem zu prüfenden Öl nach Zusatz von etwas Wasser so lange auf einem Uhrglas, bis der Geruch gänzlich verschwunden ist. Fettes Öl bleibt hierbei als schmierige,

in Alkohol von 90 bis 91 Proz. unlösliche Masse zurück, welche bei stärkerem Erhitzen den Geruch nach Acroleïn entwickelt. Vorhandenes Harz erstarrt nach dem Erkalten und löst sich in Alkohol klar auf.

Alkohol. Ein größerer Zusatz von Alkohol beeinflußt einesteils das spez. Gew., anderenteils die Löslichkeit der ätherischen Öle in fettem Öl. Unterwirft man ferner ein nicht zu kleines Quantum des zu prüfenden ätherischen Öls im Wasserbade der Destillation, so geht der vorhandene Alkohol über und kann alsdann leicht an seinen Eigenschaften erkannt werden. Auch beim Schütteln des betreffenden Öls mit einem gleichen Volumen Wasser in einem graduierten Glasrohr läßt sich durch die eintretende Volumverminderung des ersteren die Anwesenheit des Alkohols in etwas beträchtlicherer Menge dartun. Der Nachweis des Alkohols durch Eintragen von Fuchsin (Rotfärbung des Öls) und durch Zusatz von trockenem Tannin (Zusammenkleben desselben zu einer schmierigen Masse) gibt bisweilen zu Täuschungen Veranlassung.

Sicher kann die Gegenwart von Alkohol durch Fuchsin nur in der Weise dargetan werden, daß man etwa 5 ccm des zu prüfenden ätherischen Öls in ein trockenes Reagenzglas bringt, letzteres mit einem Bäuschchen Watte, an dessen Unterseite ein Körnchen Fuchsin eingehüllt ist, verschließt und dann das Öl einige Zeit auf etwa 90° erwärmt. Die entweichenden Alkoholdämpfe werden alsdann das Fuchsin teilweise lösen und infolgedessen eine Rotfärbung der Watte veranlassen.

Chloroform kann in dem ätherischen Öl leicht in der auf S. 171 u. f. angegebenen Weise erkannt werden.

Wasser. Ein ungehöriger Wassergehalt macht sich in den ätherischen Ölen einesteils beim Vermischen derselben mit Petroleumäther oder trockenem Schwefelkohlenstoff (Trübung oder Abscheidung von Wassertröpfchen), anderenteils beim Zufügen von etwas wasserfreiem Chlorcalcium (allmähliches Zerfließen desselben) bemerkbar.

Terpentinöl und andere billige Öle lassen sich in den ätherischen Ölen nur schwierig mit Sicherheit nachweisen. In vielen Fällen wird durch einen beträchtlicheren Zusatz derartiger Öle der Geruch und Geschmack, sowie das spez. Gew., der Drehungswinkel des polarisierten Lichtstrahls und die Löslichkeit in Alkohol von 90 bis 91 Proz. wesentlich beeinflußt. Schüttelt man ferner etwas von dem zu prüfenden Öl mit einer größeren Menge Wasser und filtriert nach einiger Zeit die erzielte Lösung durch ein mit Wasser befeuchtetes Filter, so resultiert eine Flüssigkeit, welche namentlich nach mehrtägigem Stehen in einer verschlossenen Flasche die Anwesenheit fremdartiger Beimengungen (Terpentinöl usw.) meist durch den Geruch und den Geschmack erkennen läßt. Letzteres ist gewöhnlich auch der Fall, wenn man etwas von dem betreffenden Öl mit der 50- bis 60 fachen Menge Zucker verreibt und den so bereiteten Ölzucker einige Tage lang in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt. Als Vergleichsmaterial wähle man für letztere Prüfungen ein notorisch echtes oder ein als brauchbar erkanntes ätherisches Öl.

Wie bereits erwähnt, ist ein Zusatz von Terpentinöl auch von einem gewissen Einfluß auf das optische Drehungsvermögen der ätherischen Öle. Da jedoch das Drehungsvermögen der meisten Öle ein schwankendes ist, beeinflußt von den in wechselnden Verhältnissen, oft in entgegengesetzter Richtung drehenden Einzelbestandteilen derselben, so kann auch nur in wenigen Fällen ein Zusatz von Terpentinöl durch eine Bestimmung der Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls direkt mit Sicherheit nachgewiesen werden, um so mehr, als es rechts- und linksdrehende Terpentinöle gibt. Eine

derartige Prüfung wird noch durch den Umstand erschwert, daß ein und dieselbe Pflanze in verschiedenen Wachstumsstadien Öle von verschiedenem Drehungsvermögen liefert. Auch die Wachstumsverhältnisse der Pflanze, die Art der Gewinnung des darin enthaltenen ätherischen Öls und vor allen Dingen das Alter desselben ist von wesentlichem Einfluß auf seine optischen Eigenschaften. Bei den im normalen Zustande optisch inaktiven Ölen (Senföl, Bittermandelöl), sowie bei denen, welche nur ein sehr schwaches Drehungsvermögen besitzen (Anisöl, Gaultheriaöl, Zimtöl, Nelkenöl, Rosenöl usw.), kann allerdings aus dem Vorhandensein einer stärkeren Ablenkung des polarisierten Lichtstrahls unter Umständen auf einen Zusatz von Terpentinöl oder von einem anderen terpenreichen, optisch aktiven Öl geschlossen werden. Immerhin ist jedoch auch hierbei nicht außer acht zu lassen, daß dem Terpentinöl usw. durch geeignete Manipulationen das Drehungsvermögen benommen, ja auch durch entsprechendes Mischen von Rechts- und Links-Terpentinöl ein optisch inaktives Öl hergestellt werden kann.

Die von Heppe angegebene Reaktion auf Terpentinöl und sauerstofffreie ätherische Öle überhaupt mittels Nitroprussidkupfers ist ohne praktische Bedeutung, da alle sauerstoffhaltigen Öle auch im normalen Zustande größere oder kleinere Mengen von sauerstofffreien Bestandteilen enthalten. Das gleiche gilt für das Verhalten gegen Kupferbutyrat, welches durch Terpentinöl beim Erhitzen auf 170 bis 180° zu Kupferoxydul reduziert werden soll. In manchen Fällen können zur Charakterisierung der Reinheit der ätherischen Öle, unter Anwendung entsprechender authentischer Vergleichsobjekte, auch die Färbungen dienen, welche auf Zusatz von Jod eintreten oder welche konzentrierte Mineralsäuren (besonders Schwefelsäure oder Salzsäure) in denselben oder in ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff hervorrufen.

Über die Wertschätzung der ätherischen Öle durch Bestimmung ihrer Einzelbestandteile s. dort.

Aufbewahrung. Die ätherischen Öle sind zur Vermeidung von Verharzung in sorgfältig geschlossenen, möglichst bis an den Hals gefüllten Flaschen an einem kühlen Orte, geschützt vor Licht aufzubewahren.

Nach ihrer Elementarzusammensetzung lassen sich die ätherischen Öle einteilen in 1. sauerstoffarme (terpenreiche) Öle, 2. sauerstoffreiche (terpenarme) Öle, 3. stickstoffhaltige Öle und 4. schwefelhaltige Öle.

Hauptbestandteile der ätherischen Öle.

A. Kohlenwasserstoffe.

Von Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe kommt das Heptan: C^7H^{16}, als fast ausschließlicher Bestandteil im ätherischen Öl von *Pinus sabiniana* (s. S. 99), sowie in kleiner Menge in einigen anderen Pinusdestillaten vor. Kleine Mengen von festen, paraffinartigen Kohlenwasserstoffen finden sich in verschiedenen ätherischen Ölen, wie z. B. im Rosenöl, Arnikablütenöl, Chamillenöl, Neroliöl, vor. Nonylen: C^9H^{18}, ist im Linaloeöl beobachtet. Von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe tritt nur das Cymol: $C^{10}H^{14}$ (s. S. 1036) häufiger auf; Benzol: C^6H^6, und seine Homologen sind im Vorlauf des finnischen Kienöls (Aschan); Styrol: C^8H^8 (s. S. 1206), ist im ätherischen Storax-

und Xanthorrhoeaharzöl, Naphtalin: $C^{10}H^{8}$, im Nelkenstiel-, Storaxrinden- und Irisöl nachgewiesen.

Die in den ätherischen Ölen hauptsächlich vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die Terpene: $(C^{5}H^{8})^{n}$.

Terpene (Camphene, Terpadiene).

Als Terpene und Camphene bezeichnet man eine Anzahl in ätherischen Ölen zum Teil als überwiegende Hauptbestandteile vorkommende Kohlenwasserstoffe, deren Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ bzw. $(C^{5}H^{8})^{n}$ entspricht. Obschon die Terpene in chemischer Beziehung untereinander vielfache Ähnlichkeit zeigen, so unterscheiden sie sich doch, trotz ihrer gleichen prozentischen Zusammensetzung, sehr wesentlich in ihren chemischen und physikalischen Eigenschaften. Letztere Verschiedenheiten treten besonders hervor in dem Geruch, in dem Geschmack, in den Siedepunkten, in den spezifischen Gewichten und in dem optischen Drehungsvermögen. Chemische Verschiedenheiten machen sich besonders in dem Verhalten der Terpene gegen Brom, Halogenwasserstoff, Nitrosylchlorid, salpetrige Säure usw. (s. unten) bemerkbar. Die Ursache dieser voneinander abweichenden Eigenschaften ist bei einzelnen Terpenen auf eine verschiedene Molekulargröße, bei anderen, in ihrer Molekulargröße der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechenden zum Teil auf Strukturisomerie, zum Teil auf physikalische Isomerie zurückzuführen (s. unten). Die große Mehrzahl der natürlich vorkommenden Terpene ist optisch aktiv, und zwar lenken sie den polarisierten Lichtstrahl in verschiedener Stärke teils nach rechts, teils nach links ab.

Terpene sind in kleinerer oder größerer Menge in fast allen ätherischen Ölen enthalten. Die chemische Natur und die Menge derselben hängt ab von dem botanischen Charakter der Pflanze, der Art der Pflanzenteile, welche das betreffende ätherische Öl lieferten, sowie auch von dem Entwickelungsstadium derselben. Weniger weit entwickelte Pflanzen enthalten meist größere Terpenmengen als ausgereifte.

Alle Terpene besitzen die Fähigkeit, unter geeigneten Bedingungen zu phosphoreszieren. Die sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle, die Stearoptene, zeigen diese Eigentümlichkeit nicht. Einige Terpene, besonders die höher siedenden, leuchten schwach, wenn ihre Dämpfe mit der Luft zusammentreffen. Sie leuchten stärker und länger, wenn sie mit alkoholischer Kalilauge erwärmt und dabei stark geschüttelt werden. Das Leuchten tritt auch ein, wenn die erwärmten Terpene mit trockenem Kalium-, Natrium-, Calcium-, Baryum- und Magnesiumhydroxyd versetzt werden. Die Leuchtkraft der Terpene nimmt hierbei jedoch rasch ab (Radziszewski). Die Phosphoreszenz der Terpene hängt vielleicht mit ihrer Fähigkeit, Ozon bzw. Superoxyde zu bilden, zusammen.

Die Kenntnis der ätherischen Öle und deren Einzelbestandteile ist in den letzten 30 Jahren durch eine sehr große Zahl hervorragender Arbeiten nach Theorie und Praxis in so überraschender Weise gefördert

worden, daß dieselben gegenwärtig zu den beststudierten Pflanzenstoffen zählen. Es ist dies ganz besonders zu verdanken den bahnbrechenden Untersuchungen von Wallach, Baeyer, Tiemann, Brühl, Semmler, G. Wagner, Bredt, Auwers, W. H. Perkin sen., Aschan, Kremers, Power u. a., sowie den erfolgreichen, mit den großen Hilfsmitteln der Technik ausgeführten Arbeiten der wissenschaftlichen Laboratorien von Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig, Heine & Co. in Leipzig, Haensel in Pirna, Roure-Bertrand Fils in Grasse u. a.

Nach jenen Untersuchungen lassen sich die Terpene nach ihrer Zusammensetzung, ihrem Siedepunkt, ihrem Verhalten gegen Halogenwasserstoff, Brom, Nitrosylchlorid usw. in folgende Gruppen einteilen:

A. Hemiterpene oder Pentene: C^5H^8.

Zu dieser Gruppe zählt das Valerylen und Isopren (s. S. 157), Kohlenwasserstoffe, welche zwar in naturellen ätherischen Ölen bisher nicht beobachtet sind, jedoch durch Polymerisation in echte Terpene übergehen.

B. Eigentliche Terpene: $C^{10}H^{16}$.

Die eigentlichen Terpene bilden, mit Ausnahme des Camphens, bei gewöhnlicher Temperatur farblose, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 155 und 185°, und deren spez. Gew. zwischen 0,85 und 0,86 bei 15° schwankt. Durch wiederholte direkte Destillation oder durch längeres Schütteln mit wenig konzentrierter Schwefelsäure scheinen sie alle in optisch inaktive Kohlenwasserstoffe, $C^{10}H^{16}$, in das sogenannte Tereben, überzugehen, welches jedoch meist aus einem Gemisch aus inaktivem Camphen, Dipenten und anderen Kohlenwasserstoffen besteht.

In chemischer Beziehung steht die Mehrzahl der eigentlichen Terpene in naher Beziehung zum Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, in welches sie daher durch Entziehung zweier Atome Wasserstoff verwandelt werden können. Letztere Umwandlung vollzieht sich mit großer Lebhaftigkeit — Fulmination —, wenn sie in der Kälte oder bei mäßiger Wärme mit Jod zusammengebracht werden:

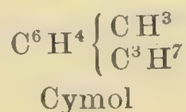


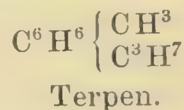
$$C^{10}H^{16} + 2J = 2HJ + C^{10}H^{14}.$$

Das α-Terpinen, das Sylvestren und das Fenchen sind Derivate des Meta-Cymols.

Eine direkte Rückverwandlung von Cymol in ein Terpen ist bisher nicht gelungen. Dagegen lassen sich Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, ungesättigte Alkohole mit offener Kohlenstoffkette, durch Behandlung mit wasserentziehenden Agenzien in Terpene: Dipenten und Terpinen, überführen. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure liefern die zu dem Para-Cymol in Beziehung stehenden Terpene, neben verschiedenen anderen Säuren, Para-Toluylsäure: $C^6H^4(CH^3)—CO.OH$, und Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$.

Die Bildung letzterer beiden Säuren, sowie die leichte Umwandlung in Para-Cymol bzw. Meta-Cymol weist darauf hin, daß die Terpene der Gruppe der aromatischen Verbindungen angehören, und zwar in naher Beziehung zum Para-Cymol bzw. Meta-Cymol stehen. Die eigentlichen Terpene der Formel $C^{10}H^{16}$ dürften zum Teil als Dihydrüre dieser Verbindungen, Dihydrocymole, aufzufassen sein:


Cymol


Terpen.

Ein von Baeyer auf synthetischem Wege dargestelltes, bei 174° siedendes Dihydro-Para-Cymol stimmt in der Tat in seinen Eigenschaften im wesentlichen mit denen der naturellen Terpene überein. Ein von Auwers und von der Heyden aus Ortho-Kresol dargestelltes Terpen scheint sogar mit dem Terpinen identisch zu sein.

Zur Synthese dieses Dihydro-Para-Cymols wird Succinylbernsteinsäureäther: $C^6H^6O^2(CO.OC^2H^5)^2$ oder

$$\begin{array}{l} CH^2-CO-CH-CO.OC^2H^5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH-CO-CH^2 \\ | \\ CO.OC^2H^5 \end{array}$$

(siehe S. 1113), zunächst durch successive Einwirkung von Natrium, C^3H^7J und CH^3J in Methyl-Isopropyl-Succinylbernsteinsäureäther verwandelt, letzterer alsdann durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in das Keton $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CO)^2$ übergeführt, dieses durch Natriumamalgam zu $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.OH)^2$ reduziert und aus letzterer Verbindung durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure das Bromid $C^4H^4(CH^3)(C^3H^7)(CH.Br)^2$ dargestellt. Wird letzteres schließlich mit Chinolin gekocht, so resultiert Dihydro-Para-Cymol: $C^6H^6(CH^3)(C^3H^7)$.

Die eigentlichen, naturellen Terpene zerfallen in Terpene der 1. Pinen-, 2. Camphen-, 3. Terpinolen-, 4. Sylvestren-, 5. Terpinen-, 6. Phellandren-, 7. Limonen-, 8. Dipenten-, 9. Fenchen- und 10. Sabinengruppe.

1. **Pinen** (α-Pinen) bildet den Hauptbestandteil der Handelsterpentinöle, findet sich aber auch sonst noch, meist begleitet von anderen Terpenen, in kleinerer oder größerer Menge in zahlreichen anderen ätherischen Ölen. In diesen Ölen tritt das Pinen zum Teil in einer rechtsdrehenden und zum Teil in einer linksdrehenden Modifikation auf, die beide jedoch leicht in die inaktive Form verwandelt werden können (s. unten).

Rechts-Pinen (Australen) bildet den Hauptbestandteil des amerikanischen Terpentinöls (*Pinus australis* usw.), des Kienöls, sowie des deutschen und schwedischen Kiefernadelöls (*Pinus sylvestris*). Dasselbe findet sich ferner im Zypressenöl, Thujaöl, Fenchelöl, Sternanisöl, Corianderöl, Macisöl, Lorbeerblätter- und -beerenöl, Eucalyptusöl (*E. globulus*), Rosmarinöl, Basilicumöl, Spiköl, Myrtenöl, Chekenblätteröl, Rainfarnöl, Campheröl usw.

Links-Pinen (Terebenten) bildet den Hauptbestandteil des französischen Terpentinöls (*Pinus maritima*). Es kommt ferner vor in dem ätherischen Öl der Nadeln von *Abies pectinata*, *A. canadensis*, *A. sibirica*, *Picea excelsa* und *Pinus Pumilio*, in *Canella alba*, im Cajeputöl, Baldrianöl, Citronenöl, Kessowurzelöl, Thymianöl, Petersiliensamenöl, Krauseminzöl, Asarumöl, Weihrauchöl usw. Gemenge von Rechts- und Links-Pinen finden sich in zahlreichen anderen ätherischen Ölen (s. dort).

Zur Reindarstellung von Rechts-Pinen dient das amerikanische, zur Reindarstellung des Links-Pinen das französische Terpentinöl, deren unter 160^0 siedende Anteile einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen werden. Rechts- und Links-Pinen sieden bei 155 bis 156^0 und haben bei 20^0 ein spez. Gew. von 0,858. $[\alpha]_D = \pm 45^0$.

Das Pinen vereinigt sich mit 1 Mol. HCl zu einer bei 125^0 schmelzenden, bei 207 bis 208^0 siedenden Verbindung: $C^{10}H^{16}.HCl$, und mit 1 Mol. HBr zu $C^{10}H^{16}.HBr$, Schmelzp. 90^0, sowie mit 1 Mol. HJ zu flüssigem Pinenhydrojodid: $C^{10}H^{16}.HJ$, Verbindungen, welche je nach der Natur des angewendeten Pinens rechts- oder linksdrehend sind. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Pinen als Hauptprodukt die bei 104^0 schmelzende Pinonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, eine optisch inaktive Ketonsäure. Dieselbe ist eine aus gleichen Molekülen der bei 69 bis 70^0 schmelzenden Rechts- und Links-Pinonsäure (s. Ysopöl) bestehende Racemform. Das Nitrosopinen: $C^{10}H^{15}.NO$ oder $C^{10}H^{14}:N.OH$, schmilzt bei 132^0; das Pinennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, bei 103^0 (s. S. 1308). Letztere Verbindung, welche ebenso wie das Nitrosopinen optisch inaktiv ist und daher aus Rechts- und Links-Pinen erhalten wird, liefert beim Erhitzen mit Anilin inaktives Pinen vom Siedep. 155 bis 156^0 und vom spez. Gew. 0,858 bei 20^0. Inaktives Pinen findet sich im Zittwersamenöl, Corianderöl und Cuminöl.

Mit Wasser verbindet sich das Pinen zu Terpinhydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$ oder $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$; mit Brom liefert das Pinen zunächst ein flüssiges Additionsprodukt: $C^{10}H^{16}Br^2$; spez. Gew. 0,860 bei 15^0. Bei weiterem Bromzusatz werden noch 2 Atome Brom, jedoch unter Entwickelung von HBr aufgenommen. Aus diesen flüssigen Produkten läßt sich durch Destillation mit Wasserdampf ein bei 170^0 schmelzendes, in Alkohol schwer lösliches Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$, isolieren. Wird dieses Dibromid in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub behandelt, so liefert es ein festes, bei 67^0 schmelzendes Terpen, das Tricyklen. Über obige Verbindungen, sowie über das weitere Verhalten des Pinens s. Terpentinöl.

Durch Erhitzen auf 250 bis 270^0 geht das Pinen in Dipenten über. Die gleiche Umwandlung erfolgt durch Säuren, daher liefern manche Pinen enthaltende Öle, entsprechend den Dipenten enthaltenden, auch mit HCl ein Dihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$.

Nopinen (β-Pinen) findet sich in kleiner Menge im amerikanischen Terpentinöl, Kienöl, sibirischen Fichtennadelöl, Citronenöl, Cuminöl, Corianderöl, Ysopöl usw. Dasselbe siedet bei 162 bis 163^0 und hat ein spez. Gew. von 0,866 bei 22^0. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -22,5^0$. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es linksdrehende Nopinsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, vom Schmelzp. 127^0. Letztere geht durch weitere Oxydation in ein rechtsdrehendes Keton über, das Nopinon: $C^9H^{14}O$, Siedep. 210^0.

Als α- und β-Pinolen bezeichnet Aschan zwei bei 142 bis 144^0 siedende Terpene $C^{10}H^{16}$, welche aus den bei der Darstellung von Pinenhydrochlorid resultierenden flüssigen Hydrochloriden durch Zersetzung mit Basen gewonnen wurden. Die Hydrochloride dieser Pinolene liefern bei der Einwirkung von Anilin Isopinen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedep. 155^0.

2. **Camphen** findet sich als Rechts-Camphen (Austracamphen) im Muskatnuß-, Petitgrain-, Ingwer- und Spiköl; als Links-Camphen (Teracamphen) im Baldrian-, Kessowurzel-, Chrysanthemum- und Citronellöl; als inaktives Camphen im Rosmarinöl und in dem ätherischen Öl von *Pinus sibirica*. Künstlich wird es erhalten aus dem Hydrochlorid des Pinens: $C^{10}H^{16}.HCl$, dem Bornylchlorid (s. dort), durch Entziehung von HCl. Es

geschieht dies durch Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig auf 200° oder Kochen mit Anilin.

Das Camphen ist ein fester, gegen 50° schmelzender, gegen 160° siedender Stoff, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials bei gleichem chemischen Verhalten rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inaktiv ist. Es verbindet sich nur mit 1 Mol. HCl zu einem bei 149 bis 151° schmelzenden, leicht zersetzbaren, festen Produkt, welches identisch mit Isobornylchlorid ist. Brom liefert in Petroleumätherlösung ein bei 89° schmelzendes Additionsprodukt: $C^{10}H^{16}Br^2$, neben größeren Mengen eines flüssigen Substitutionsprodukts: $C^{10}H^{15}Br$. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Camphen, welches in Ligroin gelöst ist, entsteht flüssiges Camphennitrosit: $C^{10}H^{16}.N^2O^3$. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Camphen Campher: $C^{10}H^{16}O$, der je nach der Natur des Ausgangsmaterials rechtsdrehend, linksdrehend oder optisch inaktiv ist. Kaliumpermanganat führt in 1 proz. Lösung das Camphen in das Camphenglycol: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, über; prismatische, bei 192° schmelzende, in Wasser wenig lösliche Nadeln. Neben Camphenglycol entstehen hierbei geringe Mengen eines bei 38° schmelzenden Ketons, des Camphenilons: $C^9H^{14}O$, sowie eine bei 172° schmelzende Säure, die Camphenylsäure oder Oxycamphenilansäure: $C^{10}H^{16}O^3$. Salpetersäure oxydiert das Camphen zu der dreibasischen, bei 199° schmelzenden Camphosäure: $C^7H^{11}(CO.OH)^3$ (Camphoylsäure). Chromoxychlorid: CrO^2Cl^2, erzeugt Camphenilaldehyd: $C^{10}H^{14}O$, als eine mit Wasserdämpfen flüchtige, campherartig riechende, bei 70° schmelzende Masse. Durch weitere Oxydation geht der Camphenilaldehyd in die bei 65° bzw. bei 118° schmelzenden isomeren Camphenilsäuren: $C^{10}H^{14}O^2$, über.

Beim Erwärmen mit Eisessig und Schwefelsäure geht das Camphen in Isoborneol: $C^{10}H^{18}O$, bzw. in Isoborneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (siehe dort), über.

3. **Terpinolen.** Terpinolen findet sich im Coriander- und Manila-Elemiöl; künstlich wird es durch Kochen von Terpinhydrat, Terpineol und besonders von Cineol mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O), sowie durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Pinen dargestellt. Am reinsten resultiert dasselbe beim Kochen von Terpineol mit Oxalsäurelösung (1 : 2). Das Terpinolen siedet bei 183 bis 185°; inaktiv. Es liefert mit 2 Mol. Halogenwasserstoff Verbindungen, die wahrscheinlich mit denen des Dipentens identisch sind. Brom erzeugt ein kristallisiertes, bei 70° schmelzendes Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$, und ein bei 116° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$.

4. **Sylvestren** findet sich im schwedischen und russischen Terpentinöl, sowie im Kiefernnadelöl und Latschenkiefernöl. Es siedet bei 175 bis 178°, verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu $C^{10}H^{16}.2HCl$ vom Schmelzp. 72°, $C^{10}H^{16}.2HBr$ vom Schmelzp. 72° und $C^{10}H^{16}.2HJ$ vom Schmelzp. 67°. Brom erzeugt ein festes, bei 135° schmelzendes Additionsprodukt: $C^{10}H^{16}Br^4$. Durch Erhitzen mit überschüssigem Brom geht das Sylvestren in Meta-Cymol: $C^{10}H^{14}$, über. Das Sylvestrennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, schmilzt bei 106 bis 107°. Die Lösung des Sylvestrens in Essigsäureanhydrid wird durch Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure oder rauchender Salpetersäure intensiv blau gefärbt. Spez. Gew. 0,848 bei 20°. Rechtsdrehend [1]).

[1]) Das als Carvestren bezeichnete Terpen $C^{10}H^{16}$ scheint inaktives Sylvestren zu sein. Dasselbe wird durch trockene Destillation von salzsaurem Carylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, HCl, oder von dem damit isomeren salzsauren Vestrylamin

5. **Terpinen.** α-Terpinen kommt im Cardamomenöl, Majoranöl, Dillkrautöl, Zittwersamenöl, Manila-Elemiöl, Corianderöl und Campheröl vor. Künstlich wird es durch Schütteln von Terpentinöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure (70 ccm H^2SO^4 zu 2 Liter Terpentinöl), sowie durch Kochen von Terpin, Terpineol, Cineol, Dipenten oder Phellandren mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt. Das α-Terpinen ist eine sehr beständige, bei 179 bis 181° siedende, cymolartig riechende Flüssigkeit, die mit Brom, HCl, HBr und HJ nur flüssige Verbindungen liefert. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure gehen dieselben in Meta-Cymol (s. S. 1036) über. Das α-Terpinen verbindet sich mit N^2O^3 zu einem kristallisierbaren, bei 155° schmelzenden Terpinennitrosit: $C^{10}H^{16}<^{NO}_{O.NO}$. Zur Gewinnung letzterer Verbindung trägt man allmählich eine konzentrierte Lösung von 125 g $NaNO^2$ in ein Gemisch von 250 g rohen Terpinens, 110 g Eisessig und 440 g Wasser und läßt zwei Tage lang stehen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind nach dem Abpressen durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen. Das Terpinen ist optisch inaktiv. Spez. Gew. 0,850 bei 15°.

Mit dem α-Terpinen scheint ein von Auwers und von der Heyden synthetisch aus Ortho-Kresol dargestelltes Terpen identisch zu sein.

In dem Rohterpinen findet sich neben α-Terpinen noch ein als γ-Terpinen: $C^{10}H^{16}$, bezeichneter Kohlenwasserstoff. Dies γ-Terpinen kommt auch vor im Citronenöl, Ajowanöl und Corianderöl. Dasselbe liefert mit N^2O^3 keine Verbindung, dagegen wird es durch $KMnO^4$ in alkalischer Lösung in einen schwer löslichen, bei 236 bis 237° schmelzenden Terpinen-Erythrit: $C^{10}H^{16}(OH)^4$, verwandelt, der beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Thymol und Carvacrol übergeht.

β-Terpinen: $C^{10}H^{16}$, entsteht durch Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Sabinenketon (s. S. 1296). Dasselbe siedet bei 173 bis 174° und hat bei 22° ein spez. Gew. von 0,838. Mit Brom liefert es ein bei 155° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Durch Oxydation mit Sauerstoffgas geht es in Cuminaldehyd (s. S. 1133) über. Mit HCl liefert es in Eisessiglösung ein bei 52° schmelzendes Dihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$.

In naher Beziehung zu den Terpinenen stehen die als Carvenen und Isocarvenen bezeichneten synthetischen Terpene $C^{10}H^{16}$. Carvenen entsteht bei der trockenen Destillation von Carvenylaminphosphat, dem Reduktionsprodukt des Oxims des Carvenons (s. unten) mit Aluminiumamalgam. Isocarvenen wird durch Kochen von Carvenen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten.

6. **Phellandren** kommt in einer rechtsdrehenden Modifikation neben Anethol im Fenchelöl (von *Foeniculum vulgare*), im Elemiöl, sowie in dem

---

erhalten. Farblose, schwach citronenartig riechende, bei 178° siedende Flüssigkeit, welche die Farbenreaktionen des Sylvestrens zeigt.

Carvenon (Carveol): $C^{10}H^{16}O$, und Caron: $C^{10}H^{16}O$, sind zwei ketonartige Flüssigkeiten, die durch Umlagerung von Dihydrocarvon: $C^{10}H^{16}O$, einem Keton, welches durch Oxydation von Dihydrocarveol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. S. 1100), mit Chromsäure gebildet wird, entstehen. Dieselbe Umlagerung wird durch Schwefelsäure bzw. durch Bromwasserstoffsäure bewirkt. Wird das Oxim des Carons: $C^{10}H^{16}:N.OH$, mit Natrium in alkoholischer Lösung reduziert, so resultieren die für die Darstellung des Carvestrens dienenden isomeren Basen Carylamin und Vestrylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$ (Baeyer). Carvenon entsteht auch durch Reduktion von Terpinennitrosit.

Über das Thujen: $C^{10}H^{16}$, das Ocimen: $C^{10}H^{16}$, und das den Charakter eines Triolefins tragende Myrcen: $C^{10}H^{16}$, s. dort.

ätherischen Öle des Wasserfenchels (von *Phellandrium aquaticum*), des Salbeis, der *Pinus sibirica*, der Früchte von *Schinus molle*, der Angelicawurzel und der Angelicafrüchte, in einer linksdrehenden Modifikation im Öl von *Eucalyptus amygdalina*, im Fichtennadelöl, im Latschenkiefernöl, im Sternanisöl und im Elemiöl (neben Rechts-Phellandren) vor. Auch im Pfefferöl, Ingweröl, Curcumaöl, Campheröl, Citronenöl, Corianderöl, Dillöl, Wermutöl, Ceylon-Zimtöl, Sassafrasblätteröl, Andropogonöl usw. ist Phellandren enthalten. Es siedet gegen 170°. Mit Brom verbindet es sich nicht direkt, auch mit HCl, HBr und HJ liefert es keine kristallisierbaren Verbindungen. Gibt mit N^2O^3 leicht ein gut kristallisierendes Phellandrennitrit: $C^{10}H^{16} . N^2O^3$. Spez. Gew. des Phellandrens 0,850 bei 15°.

Als „Phellandren" sind im vorstehenden die Terpene zusammengefaßt, welche in Ligroinlösung bei 0° mit N^2O^3 ein leicht kristallisierendes Nitrit liefern. Dieselben sind jedoch chemisch nicht identisch. Das Rechts-Phellandren des Fenchelöls und Elemiöls ist nach Wallach chemisch identisch mit dem Links-Phellandren des australischen Eucalyptusöls. Diese als α-Phellandren bezeichneten Terpene sind jedoch chemisch verschieden von dem Rechts-Phellandren, β-Phellandren, des Wasserfenchelöls. Das α-Phellandren siedet bei 61° (11 mm Druck); spez. Gew. 0,844 bei 19°; $[\alpha]_D = \pm 61° 2'$. Das β-Phellandren siedet bei 57° (11 mm Druck); spez. Gew. 0,852 bei 20°; $[\alpha]_D = + 18{,}5°$. Das Nitrit des α-Phellandrens läßt sich durch Umkristallisieren aus Aceton in eine bei 113 bis 114° und eine bei 105° schmelzende Form, das Nitrit des β-Phellandrens in eine bei 102° und eine bei 97 bis 98° schmelzende Form zerlegen.

Das Nitrit vom Schmelzp. 113 bis 114° ist aus Links-α-Phellandren rechtsdrehend, aus Rechts-α-Phellandren linksdrehend; das Nitrit vom Schmelzp. 105° ist aus Links-α-Phellandren linksdrehend, aus Rechts-α-Phellandren rechtsdrehend. Das Nitrit vom Schmelzp. 102° aus Rechts-β-Phellandren ist linksdrehend, das vom Schmelzp. 97 bis 98° inaktiv (Wallach). Die Darstellung dieser Nitrite geschieht ähnlich wie die des Caryophyllennitrosits (s. S. 1299).

7. **Limonen** (Citren, Hesperiden, Carven) findet sich in rechtsdrehender Modifikation, $[\alpha]_D = + 125°$, im Citronen-, Bergamott-, Orangenschalen-, Orangenblütenöl, im Sellerieöl, im Kümmelöl, im Dillöl, im Erigeronöl, im Campheröl, im Manila-Elemiöl, im Holunderblütenöl, im Muskatnußöl usw., in linksdrehender Modifikation, $[\alpha]_D = - 125°$, im Fichtennadelöl, im Krauseminzöl, im Öl von *Eucalyptus Steigeriana* und im Pfefferminzöl. Das Limonen besitzt einen angenehm citronenartigen Geruch; es siedet bei 175°. Das Limonen verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu Stoffen, welche mit den entsprechenden Verbindungen des Dipentens identisch sind. Mit Brom liefert es ein bei 104 bis 105° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$, dagegen verbindet es sich nicht mit Wasser zu einem Hydrat. Durch Einwirkung von Nitrosylchlorid: NOCl, auf eine Lösung von Limonen in Chloroform bei $-10°$ entsteht Limonennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches bei 103 bis 105° schmilzt. Rechts-Limonen liefert hierbei zwei rechtsdrehende, Links-Limonen zwei linksdrehende Nitrosylchloride, die chemisch identisch sind und nur in der Stärke des Drehungsvermögens differieren. Durch Kochen mit Alkohol oder mit alkoholischer Kalilauge werden diese Nitrosochloride in das bei 72° schmelzende Nitrosolimonen: $C^{10}H^{15}.NO$, Nitrosohesperiden, verwandelt, und zwar gehen hierbei die Links-Nitrosylchloride in Rechts-Nitrosolimonen, die Rechts-Nitrosochloride in Links-Nitrosolimonen über. Erstere Verbindung ist chemisch identisch mit dem aus gewöhnlichem rechtsdrehenden Carvon und Hydroxylamin entstehenden

Carvoxim: $C^{10}H^{14}:N.OH$, letztere mit dem aus linksdrehenden Carvon gewonnenen (s. S. 1101). Durch Oxydation mit 1 proz. Kaliumpermanganatlösung geht Limonen in Limonerythrit: $C^{10}H^{16}(OH)^4$, Limonetrit, über; farblose, bei 192° schmelzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln. Spez. Gew. des Limonens 0,846 bei 20°.

8. **Dipenten** [inaktives Limonen, (d-, l)-Limonen, Cinen, Cajeputen, Kautschin, Diisopren, Isoterebenten] findet sich im Campheröl, in dem schwedischen und russischen Terpentinöl, im Fichtennadelöl, Elemiöl, Weihrauchöl, Bergamottöl, Citronellöl, Palmarosaöl, Cubebenöl, Fenchelöl, Massoyrindenöl, Saturejaöl, Thymianöl, Wurmsamenöl, Cascarillöl, Corianderöl, Ajowanöl, Cuminöl, Myrrhenöl, Muskatnußöl, Zimtwurzelöl, in den Destillationsprodukten des Kautschuks und der Guttapercha usw. Das Dipenten entsteht durch Zusammenbringen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Limonen; durch Erhitzen von Terpentinöl auf 300° (Isoterebenten) oder von Limonen, Pinen oder Camphen auf 260°; durch Behandeln von Terpentinöl mit konzentrierter Schwefelsäure; aus Terpinhydrat, Terpineol, Linalool und Cineol (aus *Oleum cinae*) durch Entziehung von Wasser; durch Kochen von Limonen- oder Dipentenhydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$, mit Anilin oder mit Natriumacetat und Essigsäure usw.

Das Dipenten bildet eine citronenölartig riechende, optisch inaktive, bei 175 bis 176° siedende Flüssigkeit. Das Dipenten verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu $C^{10}H^{16}.2HCl$, Schmelzp. 50°; $C^{10}H^{16}.2HBr$, Schmelzp. 64°; $C^{10}H^{16}.2HJ$, Schmelzp. 78°. Mit Brom liefert es ein bei 125° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$. Nitrosylchlorid erzeugt ein bei 101 bis 102° schmelzendes Dipentennitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, welches durch alkoholische Kalilauge in ein bei 93° schmelzendes Nitrosodipenten: $C^{10}H^{15}.NO$ (inaktives Carvoxim), übergeht. Spez. Gew. 0,845 bei 20°.

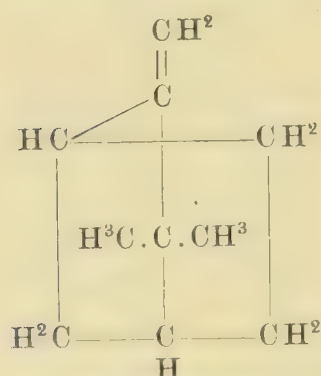
9. **Fenchen** scheint im französischen Terpentinöl und im Öl von *Eucalyptus globulus* vorzukommen, wenigstens konnte daraus Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, dargestellt werden. Künstlich wird es durch Erwärmen von Fenchylalkohol mit Kaliumbisulfat oder durch Erhitzen gleicher Teile Anilin und Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (s. Fenchelöl), erhalten. Farblose, bei 154 bis 156° siedende Flüssigkeit, welche dem Camphen ähnlich riecht, jedoch bei niedriger Temperatur nicht fest wird. Spez. Gew. 0,866 bei 15°. Je nach der Natur des zur Darstellung des Fenchens benutzten Fenchylalkohols ist dasselbe rechts- oder linksdrehend bzw. optisch inaktiv. Mit Halogenwasserstoff und mit Nitrosylchlorid liefert das Fenchen keine charakteristischen Additionsprodukte. Mit Brom verbindet es sich zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Von den anderen Terpenen unterscheidet sich das Fenchen durch seine Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure, welche erst beim Erwärmen darauf einwirkt. Kaliumpermanganat führt es in die einbasische Oxyfenchensäure: $C^{10}H^{16}O^3$, über, die, aus Rechts-Fenchen dargestellt, bei 138 bis 139°, aus Links-Fenchen dargestellt, bei 152 bis 153° schmilzt. Wird Fenchen mit Eisessig und Schwefelsäure von 50 Proz. auf 50 bis 60° erwärmt, so entsteht das flüssige Isofenchylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, aus dem sich durch Verseifung linksdrehender Isofenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 62° gewinnen läßt. Durch Oxydation mit Chromsäure geht der Isofenchylalkohol in flüssiges, linksdrehendes Isofenchon: $C^{10}H^{16}O$, ein mit dem Fenchon (s. dort) isomeres, bei 201° siedendes Keton, über, dessen Oxim: $C^{10}H^{16}:N.OH$, bei 82° schmilzt. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefern Isofenchylalkohol und Isofenchon die linksdrehende, bei 158 bis 159° schmelzende Isofenchocamphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$. Das Fenchen ist ein Dihydro-Metacymol.

10. **Sabinen** findet sich in beträchtlicher Menge im Sabinaöl und im Pileaöl, in kleiner Menge im Ceylon-Cardamomenöl und im Majoranöl. Farblose, bei 162 bis 166° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,840. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +63^0$. Liefert mit Brom ein öliges Dibromid. Bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO^4$ geht es in Sabinenglycol: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, Schmelzp. 54°, und in Sabinensäure: $C^{10}H^{16}O^3$, Schmelzp. 57°, über. Wird Sabinenglycol mit verdünnten Säuren erwärmt, so geht es in Dihydrocuminalkohol: $C^3H^7.C^6H^6.CH^2.OH$, Siedep. 242°, über, welcher durch Oxydation mit Chromsäure Cuminaldehyd und Cuminalkohol liefert. Sabinensäure liefert bei der Destillation Cuminsäure, bei der Oxydation mit PbO^2 Sabinenketon: $C^9H^{14}O$, Siedep. 213°, bei der Oxydation mit Brom in alkalischer Lösung Tannacetondicarbonsäure: $C^9H^{14}O^4$, Schmelzp. 142° (Fromm, Semmler).

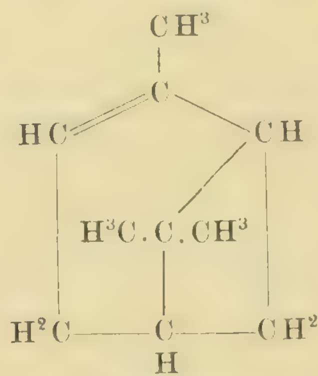
Wird Sabinen mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so geht es in ein bei 137° schmelzendes Terpin: $C^{10}H^{18}(OH)^2$, und in ein bei 209 bis 212° siedendes, rechtsdrehendes Terpinenol: $C^{10}H^{17}.OH$, über. Letzteres findet sich im Majoranöl, Wacholderbeeröl und im Ceylon-Cardamomenöl. In optisch inaktiver Form entsteht es bei der Einwirkung von Kalilauge auf β-Terpinenhydrochlorid (s. S. 1293). Bei der Oxydation mit verdünnter $KMnO^4$-Lösung geht dieses Terpinenol in einen bei 114 bis 116° schmelzenden dreiatomigen Alkohol: $C^{10}H^{17}(OH)^3$, über. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Sabinen α-Terpinen (Wallach).

Von den vorstehenden Terpengruppen scheinen nach ihrem Verhalten gegen Brom und Halogenwasserstoff, sowie nach dem Lichtbrechungsvermögen (Refraktion) Pinen, Fenchen, Sabinen und Camphen nur eine, Dipenten, Limonen, Terpinolen, Terpinen, Phellandren und Sylvestren dagegen zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (Äthylenbindungen) zu enthalten. Keine derselben enthält jedoch drei doppelte Bindungen.

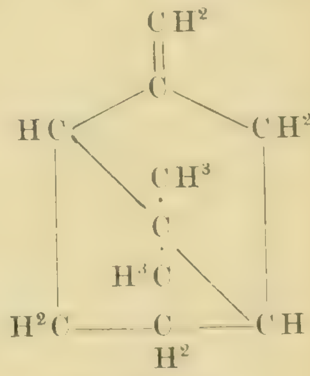
Die Terpene, für welche nur eine Äthylenbindung anzunehmen ist: bicyklische, enthalten noch eine diagonale (I, III) oder eine



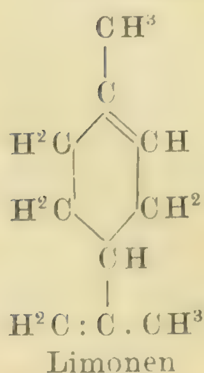
I. Camphen



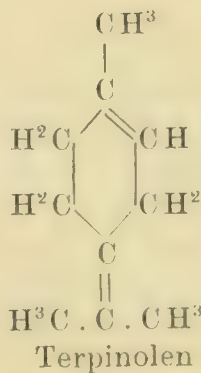
II. α-Pinen



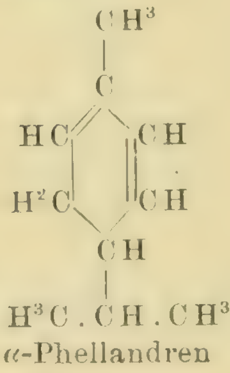
III. Fenchen



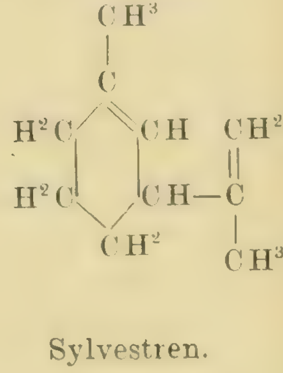
Limonen



Terpinolen



α-Phellandren



Sylvestren.

Brückenbindung (II). Terpene mit zwei Äthylenbindungen: monocyklische, können, je nachdem sie sich vom Meta- oder Paracymol ableiten, sowie je nach dem relativen Ort, an dem sich diese Bindungen befinden, in mehreren Isomeren existieren (s. S. 1296).

Außer diesen strukturisomeren Terpenen sind, bedingt durch das Vorhandensein der doppelten Bindung (s. S. 61), auch noch zahlreiche stereoisomere Terpene denkbar.

In die nachstehenden zehn Gruppen und vielleicht noch einige weitere dürften sich mit der Zeit alle eigentlichen naturellen Terpene einreihen lassen (s. Tabelle a. f. S.).

C. Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$.

Sesquiterpene finden sich in zahlreichen ätherischen Ölen, und zwar in den zwischen 250 und 280° siedenden Anteilen.

Die Sesquiterpene zerfallen nach den bisher vorliegenden Untersuchungen ebenfalls in mehrere Gruppen, von denen zunächst hier die des Cadinens, des Caryophyllens, des Cedrens und des Humulens beschrieben werden sollen. Das Cadinen enthält zwei doppelte Bindungen von Kohlenstoffatomen (zwei Äthylenbindungen) und das Caryophyllen anscheinend ebenfalls, wogegen das Cedren nur eine doppelte Bindung enthält. Künstlich sind einige Sesquiterpene durch Wasserabspaltung aus Sesquiterpenalkoholen: $C^{15}H^{25}.OH$, z. B aus Cubebencampher, Patschulicampher (s. dort), erhalten.

Das **Cadinen**: $C^{15}H^{24}$, findet sich im *Oleum Cadinum*, im Cubebenöl, Sabinaöl, Fichten- und Kiefernnadelöl, Cedernholzöl, westindischen Sandelholzöl, Angosturarindenöl, Wermutöl, Betelöl, Campheröl, Galbanumöl, Asafötidaöl, im afrikanischen Copaivabalsamöl, Patschuliöl, Wacholderöl, Cotorindenöl, Weihrauchöl usw. Dasselbe bildet ein dickflüssiges, linksdrehendes, $[\alpha]_D = -98{,}56^0$, bei 274 bis 275° siedendes Liquidum von 0,918 spez. Gew. bei 20°. Es verbindet sich mit 2 Mol. HCl, HBr und HJ zu kristallisierbaren Produkten: $C^{15}H^{24}.2HCl$, Schmelzp. 117 bis 118°; $C^{15}H^{24}.2HBr$, Schmelzp. 124 bis 125°; $C^{15}H^{24}.2HJ$, Schmelzp. 105 bis 106°. Aus diesen Verbindungen kann das Cadinen durch Erhitzen mit Anilin oder mit Natriumacetat und Essigsäure regeneriert werden. Löst man Cadinen in überschüssigem Chloroform und setzt dann der Lösung einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, so färbt sich beim Schütteln das Chloroform zunächst grün, dann blau und beim Erwärmen rot. Noch schöner tritt die Blaufärbung bei Anwendung von Eisessig an Stelle des Chloroforms auf. Die frisch destillierten Cadinene zeigen diese Reaktion weniger gut als die teilweise verharzten. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (s. Caryophyllen) geht das Cadinen nicht in ein Hydrat $C^{15}H^{26}O$ über (Wallach). Das Cadinennitrosochlorid: $C^{15}H^{24}.NOCl$, und das Cadinennitrosat: $C^{15}H^{24}.N^2O^4$, entsprechend den Caryophyllenverbindungen (s. unten) dargestellt, sind weiße kristallinische Pulver, bei 93 bis 94° bzw. bei 105 bis 110° schmelzend.

Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, kommt im Nelkenöl und Nelkenstielöl, im Öl von *Canella alba*, im Zimtwurzelöl, im Betelöl, im Seychellen-Zimtrindenöl und im Copaivabalsamöl vor. Es bildet ein farbloses, bei 258 bis 260° siedendes Liquidum von 0,9085 spez. Gew. bei 15°. Caryophyllen ist schwach linksdrehend: $[\alpha]_D = -8{,}96^0$; seine Derivate sind zum Teil optisch inaktiv.

Übersicht über das Verhalten der naturellen Terpene $C^{10}H^{16}$.

		α-Pinen	Camphen	Terpinolen	Sylvestren	α-Terpinen	Phellandren	Limonen	Dipenten	Fenchen	Sabinen
$C^{10}H^{16}$ . . .	Siedep.	155—156°	160°	183—185°	175—178°	179—181°	170°	175°	175—176°	154—156°	162—166°
	Schmelzp.	—	50°	—	—	—	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. HCl .	Schmelzp.	125°	149—151°	—	—	α. flüssig	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. HBr .	"	90°	zersetzlich	—	—	α. flüssig	—	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HCl	"	—	—	*)	72°	β. 52°	—	**)	50°	—	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HBr	"	—	—	*)	72°	—	—	**)	64°	—	—
$C^{10}H^{16}$. 2 HJ .	"	—	—	*)	67°	—	—	**)	78°	—	—
$C^{10}H^{16}$. Br^2 . .	"	170°	89°	70°	—	—	—	—	—	flüssig	flüssig
$C^{10}H^{16}$. Br^4 . .	"	flüssig	$C^{10}H^{15}Br$ (flüssig)	116°	135°	α. flüssig; β. 155°	—	104—105°	125°	—	—
$C^{10}H^{16}$. N^2O^3 .	"	—	—	—	—	α. 155°	α. 113,5° 105°; β. 102° 97,5°	—	—	—	—
$C^{10}H^{16}$. NOCl	"	103°	—	—	106—107°	—	—	103—105°	101—102°	—	—
$C^{10}H^{15}$. NO . .	"	132°	—	—	ölig	—	—	72°	93°	—	—

*) Wahrscheinlich identisch mit den Dipentenverbindungen.

**) Identisch mit den Dipentenverbindungen.

Das Caryophyllen des Nelken- und Nelkenstielöls scheint kein einheitliches Sesquiterpen zu sein; durch wiederholte fraktionierte Destillation läßt es sich in Sesquiterpene von stärkerem und von schwächerem Drehungsvermögen als $[\alpha]_D = -8{,}96^0$ zerlegen (Deußen).

Mit Halogenwasserstoff liefert das Caryophyllen zunächst flüssige Additionsprodukte. Wird das Dihydrochlorid: $C^{15}H^{24}.2\,HCl$, bei Gegenwart von Alkohol stark abgekühlt, so geht es in eine bei 69 bis 70° schmelzende Kristallmasse über. Werden 25 g Caryophyllen mit einem Gemisch von 1000 g Eisessig, 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 40 g Wasser 12 Stunden lang im Wasserbad erhitzt, so entsteht Caryophyllenhydrat: $C^{15}H^{26}O$ oder $C^{15}H^{25}.OH$; fast geruchlose, farblose, bei 96° schmelzende Nadeln. P^2O^5 führt dieses Hydrat in das mit dem Caryophyllen isomere Cloven: $C^{15}H^{24}$, über, welches bei 261 bis 263° siedet und bei 18° ein spez. Gew. von 0,930 besitzt.

Durch Oxydation mit $KMnO^4$-Lösung von 5 Proz. bei 0 bis 5° wird Caryophyllen in ein bei 120° schmelzendes Glycol: $C^{14}H^{22}O^4$, verwandelt, welches bei weiterer Oxydation einen bei 156 bis 157° schmelzenden Aldehyd: $C^{14}H^{20}O^4$, eine bei 171° schmelzende Säure: $C^{14}H^{20}O^5$, und eine einbasische, bei 196° siedende Säure: $C^{10}H^{16}O^3$, liefert (Haarmann).

Werden 25 ccm Caryophyllen mit 25 ccm Petroleumäther und 25 ccm gesättigter wässeriger Natriumnitritlösung gemischt und der Flüssigkeit dann allmählich unter fortwährendem Schütteln 25 ccm Eisessig zugesetzt, so färbt sich die Petroleumätherschicht schön blau. Kühlt man nach 10 Minuten durch eine Kältemischung stark ab, so erstarrt die obere Schicht zu einer blauen, bei 115° schmelzenden, rechtsdrehenden Kristallmasse von α-Caryophyllennitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$. Läßt man die Lösung dieses Nitrosits in Benzol im Sonnenlicht stehen, so scheidet sich unter Stickstoffentwickelung farbloses, in Benzol, Alkohol und Äther fast unlösliches β-Caryophyllennitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, vom Schmelzp. 147° ab (Kremers). Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge bei 0° geht das blaue Caryophyllennitrosit in ein farbloses, bei 139° schmelzendes Nitrosit über (Deußen).

Nitrosylchlorid (s. S. 1308) führt das Caryophyllen in ein bei 160° schmelzendes Produkt $C^{15}H^{24}.NOCl$ über, welches durch Umkristallisieren aus Chloroform in ein bei 177° schmelzendes, inaktives α-Caryophyllennitrosochlorid und ein bei 159° schmelzendes, linksdrehendes β-Caryophyllennitrosochlorid zerlegt werden kann.

Caryophyllennitrosat: $C^{15}H^{24}.N^2O^4$, schmilzt bei 148 bis 149°. Zur Darstellung dieses Nitrosats wird ein Gemisch aus je 5 ccm Caryophyllen, Eisessig und Amylnitrit durch eine Kältemischung abgekühlt und allmählich mit einer Mischung aus je 5 ccm konzentrierter Salpetersäure und Eisessig versetzt. Nach Zusatz von Alkohol scheidet sich die Verbindung beim Stehen in der Kältemischung aus (Wallach, Kremers).

Humulen: $C^{15}H^{24}$, findet sich im Hopfenöl und im Pappelknospenöl. Farbloses, bei 263 bis 266° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,9001 bei 20°. Das Nitrosochlorid: $C^{15}H^{24}.NOCl$, schmilzt bei 165°, das blaue α-Nitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, bei 127°, das farblose β-Nitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, bei 172°, das Nitrosat: $C^{15}H^{24}.N^2O^4$, bei 162,5°.

Cedren: $C^{15}H^{24}$, bildet den Hauptbestandteil des ätherischen Cedernholzöls (*Juniperus virginiana*). Farbloses, bei 261 bis 263° siedendes, linksdrehendes Öl vom spez. Gew. 0,936 bis 0,939 bei 15°. Ob der aus dem Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$ (s. dort), durch Einwirkung von P^2O^5 erhaltene Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ mit dem naturellen Cedren identisch ist, ist unentschieden.

Durch Oxydation mit $KMnO^4$ liefert das Cedren ein bei 160° schmelzendes Glycol: $C^{15}H^{26}O^2$, neben Cedrenketonaldehyd: $C^{15}H^{24}O^2$, und Cedrenketonsäure: $C^{15}H^{24}O^3$, die beide flüssig sind. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Cedren in ein flüssiges Keton, das Cedron: $C^{15}H^{22}O$, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in flüssiges Dihydrocedren: $C^{15}H^{26}$, über (Semmler).

Über Galipen, Santalen, Zingiberen usw. s. die betreffenden Öle.

D. Diterpene: $C^{20}H^{32}$.

Die Diterpene sieden oberhalb 300°. Dieselben sind in den hochsiedenden Anteilen einiger ätherischer Öle (z. B. Copaivaöl, Myrrhenöl, Cajeputöl), sowie in den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums (Colophen) enthalten. Sie entstehen durch Polymerisation der Terpene.

E. Triterpene: $C^{30}H^{48}$, und Tetraterpene: $C^{40}H^{64}$, sind vorläufig wenig bekannt. Zu den Triterpenen gehört vielleicht das α- und das β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, siehe Elemiharz.

B. Sauerstoffhaltige Bestandteile der ätherischen Öle.

Die sauerstoffhaltigen Bestandteile, welche in den ätherischen Ölen vorkommen, zeichnen sich durch eine noch größere Mannigfaltigkeit aus, als dies bei den darin enthaltenen Kohlenwasserstoffen der Fall ist. Ein Teil dieser Sauerstoffverbindungen ist bereits im vorstehenden in dem Rahmen der organischen Verbindungen mit offener und mit geschlossener Kohlenstoffkette abgehandelt worden, ein anderer Teil derselben soll bei den betreffenden ätherischen Ölen, deren arzneilich wirksamen Hauptbestandteil sie häufig bilden, besprochen werden. Im nachstehenden wird daher nur eine kurze Übersicht der wichtigeren sauerstoffhaltigen Bestandteile der ätherischen Öle, entsprechend ihrem chemischen Charakter, gegeben werden, in der nur einige olefinische Alkohole, Aldehyde und Ketone etwas eingehender besprochen werden sollen.

1. Alkohole. Äthylalkohol: $C^2H^5 . OH$, ist im Öl von *Morinda citrifolia*, sowie im Rosenöl, im letzteren vermutlich als das Produkt alkoholischer Gärung des in den Rosenblütenblättern enthaltenen Zuckers, gefunden. Octylalkohol: $C^8H^{17} . OH$, kommt im Öl der Früchte von *Heracleum sphondylium* vor (s. S. 288). Der im wässerigen Destillat verschiedener Planzen (s. S. 205) auftretende Methylalkohol: $CH^3 . OH$, dürfte nur ein Zersetzungsprodukt zusammengesetzter Methyläther sein. Ähnliches gilt vielleicht auch von dem Äthylalkohol und Amylalkohol, welcher von Smith in dem Destillationswasser von *Eucalyptus amygdalina* beobachtet wurde.

Einatomige Alkohole der Diolefine (s. S. 153) sind das Linalool: $C^{10}H^{17} . OH$, das Geraniol: $C^{10}H^{17} . OH$, und das Nerol: $C^{10}H^{17} . OH$, ein Olefinalkohol (s. S. 744) ist das Citronellol: $C^{10}H^{19} . OH$.

Das **Linalool**: $\frac{CH^3}{CH^3}\!>\!C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}\overset{OH}{\overset{|}{C}}(CH^3){-}CH{=}CH^2$ (Licareol, Coriandrol), ist in einer rechts- und einer linksdrehenden Form bekannt. Rechts-Linalool findet sich im Corianderöl und Muskatnußöl.

Links Linalool kommt, bisweilen mit etwas Rechts-Linalool gemischt, vor im Aloeholzöl, Licariöl, Bergamottöl, Citronenöl, Neroliöl, Lavendelöl, Spiköl, Thymianöl, Basilicumöl, Salbeiöl, Ylang-Ylangöl, Sassafrasblätteröl, Lorbeerblätteröl, Champacablütenöl, Kuromojiöl, Illiciumöl usw. Farbloses, maiblumenartig riechendes Liquidum: Siedep. 177 bis 179°; spez. Gew. 0,872 bei 17,5°. Das Linalool ist ein tertiärer Alkohol. Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Linalool zunächst in Methyl-Hexylenketon: $CH^3-CO-C^6H^{11}$ (s. unten), bei weiterer Oxydation in Aceton und Lävulinsäure (s. S. 999) über. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erleidet das Linalool zunächst eine molekulare Umlagerung zu Geraniol, welches dann weiter zu Citral (s. unten) oxydiert wird. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht das Linalool zum Teil in ein Gemisch der Essigsäureäther des Geraniols, Nerols und Terpineols über. Zinkstaub führt bei 220 bis 230° das Linalool in Linaloolen: $C^{10}H^{18}$, über (Siedep. 165 bis 168°).

Durch längeres Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure geht Linalool in Terpinhydrat (s. dort) über.

Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Linalylacetat), findet sich in dem Bergamottöl, Lavendelöl, Neroliöl, Limettöl, Salbeiöl, Sassafrasblätteröl usw. Künstlich wird es erhalten durch Erhitzen von Linalool mit Essigsäureanhydrid. Letzterer Äther, welcher stets etwas Geraniol- und Terpineolacetat enthält (s. oben), kommt als **„Bergaminol“** als Ersatz für Bergamottöl in den Handel.

Das Linaloolacetat ist eine farblose, angenehm bergamottölartig riechende Flüssigkeit, die sich unter gewöhnlichem Druck und mit Wasserdämpfen nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. Auch das Linaloolacetat kommt in einer rechts- und linksdrehenden Form vor. Bei 10 mm Druck siedet es bei 100 bis 102°; das spez. Gew. beträgt 0,898 bei 15°.

Geraniol: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CH-CH^2-CH=CH-C(CH^3)=CH-CH^2.OH$ (Rhodinol), bildet den Hauptbestandteil des Palmarosaöls, des echten Rosenöls und des Citronellaöls. Auch in vielen anderen ätherischen Ölen sind kleinere oder größere Mengen von Geraniol enthalten. Dasselbe ist eine rosenölartig riechende, etwas ölige, optisch inaktive Flüssigkeit, welche bei 229 bis 230° siedet. Das spez. Gew. beträgt 0,880 bis 0,883 bei 15°.

Zur Isolierung des Geraniols verreibt man die betreffenden Öle mit dem gleichen Gewicht staubfein gepulverten, zuvor frisch geschmolzenen Chlorcalciums, wobei sich die Mischung auf 30 bis 40° erwärmt. Die Masse wird dann im Exsikkator in die Kälte gestellt, wodurch sich allmählich kristallinisches Geraniol-Chlorcalcium: $2\,C^{10}H^{18}O + CaCl^2$, ausscheidet. Das feste Produkt wird hierauf zerkleinert, mit Äther gewaschen, mit Wasser zerlegt und das ausgeschiedene Geraniol schließlich mit Wasserdämpfen abdestilliert.

Als primärer einatomiger Alkohol geht das Geraniol bei vorsichtiger Oxydation zunächst in den entsprechenden Aldehyd, das Citral: $C^{10}H^{16}O$ (s. dort), und weiter in die korrespondierende einbasische Säure, die Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$, über. Die Geraniumsäure ist eine bei 153° (13 mm Druck) siedende Flüssigkeit; bei direkter Destillation spaltet sich CO^2 ab und bildet sich Geraniolen: C^9H^{16}. Schwefelsäure von 70 Proz. führt die Geraniumsäure unter Ringschluß in die damit isomeren α- und β-Cyklogeraniumsäuren vom Schmelzp. 106 bzw. 94° über. Bei stärkerer Oxydation liefert das Geraniol Methyl-Hexylenketon: $CH^3-CO-C^6H^{11}$ (siehe unten), β-Methyladipinsäure (s. Menthol), Lävulinsäure (s. S. 999), Aceton usw. Gasförmiger Chlor- und Bromwasserstoff führen das Geraniol

in flüssiges Geraniolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, und Geraniolbromid: $C^{10}H^{17}Br$, über. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilauge liefern letztere Verbindungen Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, einen Terpenalkohol, der auch beim Erhitzen von Geraniol mit Wasser auf 200° durch molekulare Umlagerung gebildet wird. $KHSO^4$ verwandelt das Geraniol in ein olefinisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, wenn es damit 20 Minuten lang auf 170° erhitzt wird: Siedep. 172 bis 174°, spez. Gew. 0,8232 bei 20°. Brom führt das Geraniol in ein bei 70 bis 71° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{17}Br^4.OH$, über.

Geraniolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, ist ein wohlriechendes, bei 104 bis 105° (bei 10 mm Druck) siedendes Liquidum. Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, welches in einigen ätherischen Ölen vorkommt, riecht lavendelartig; es siedet bei 111 bis 115° (bei 10 mm Druck). Diese Ester entstehen beim Kochen von Geraniol mit den entsprechenden Säuren. Bei der direkten Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen werden diese Ester zersetzt.

Nerol: $C^{10}H^{17}.OH$, findet sich im Neroliöl, Rosenöl, Linaloeöl, Petitgrainöl und besonders in dem Öl von *Helechrysum angustifolium*. Letzteres Öl, welches das Nerol hauptsächlich in esterartiger Verbindung enthält, dient zu dessen technischer Darstellung. Das Nerol zeigt in geeigneter Verdünnung einen feinen Rosengeruch. Es siedet bei 224 bis 225°; spez. Gew. 0,881 bei 15°. Künstlich wird es, neben Geraniol, bei der Reduktion des Citrals erhalten. Das Nerol ist strukturidentisch mit dem Geraniol, jedoch stereoisomer damit. Brom führt es in ein bei 118 bis 119° schmelzendes, leicht kristallisierendes Tetrabromid: $C^{10}H^{17}Br^4.OH$, über.

Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$ oder $\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}{>}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(CH^3){-}CH^2{-}CH^2.OH$ (Reuniol, Rhodinol, Roseol), kommt als linksdrehende Modifikation im echten Rosenöl, als rechtsdrehende Modifikation im Öl von *Barosma pulchella* vor; Gemische von —- und + -Citronellol sind in den Geraniumölen, im Sadebaumöl und in dem Citronellaöl enthalten. Das Citronellol ist eine angenehm rosenartig riechende Flüssigkeit, die bei 225 bis 226° siedet. Spez. Gew. 0,862 bei 15°. Bei der Oxydation liefert das Citronellol zunächst einen Aldehyd, das Citronellal: $C^{10}H^{18}O$ (s. unten), bei weiterer Oxydation entsteht die ölige Citronellasäure: $C^{10}H^{18}O^2$, und andere Produkte. Das Citronellal und die Citronellasäure sind je nach der Natur des angewendeten Citronellols links- oder rechtsdrehend.

Inaktives Citronellol ist durch Reduktion der Geraniumsäure (siehe oben) dargestellt.

Über den Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, s. S. 1123, über die Terpenalkohole Sabinol: $C^{10}H^{15}.OH$, Thujylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, Terpin: $C^{10}H^{18}(OH)^2$, und Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, usw. s. dort.

2. Aldehyde. Acetaldehyd: $CH^3{-}CH:O$, kommt in kleiner Menge, vermutlich als sekundäres Produkt, in dem wässerigen Destillat verschiedener Samen und der Iriswurzel vor. Das gleiche ist wohl auch bei dem Valeriansäurealdehyd: $C^4H^9{-}CH:O$, der Fall, welcher neben Acetaldehyd in dem Destillate der Pfefferminze, des Cajeputöls und einiger Eucalyptusöle beobachtet ist. Nonylaldehyd: $C^8H^{17}{-}CH:O$, kommt im Ceylon-Zimtöl und im Citronenöl vor; Decylaldehyd: $C^9H^{19}{-}CH:O$ (Caprinaldehyd), findet sich im Corianderöl, im Lemongrasöl, im Apfelsinenschalenöl, im Öl von *Andropagon intermedius*, im Edeltannenöl (neben Laurinaldehyd: $C^{11}H^{23}{-}CH:O$) und im Irisdestillat. Über andere aliphatische Aldehyde s. S. 364. Ölsäurealdehyd: $C^{18}H^{34}O$, ist im Irisöl enthalten. Zu den Olefinaldehyden

zählt der Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, zu den Diolefinaldehyden das Citral: $C^{10}H^{16}O$.

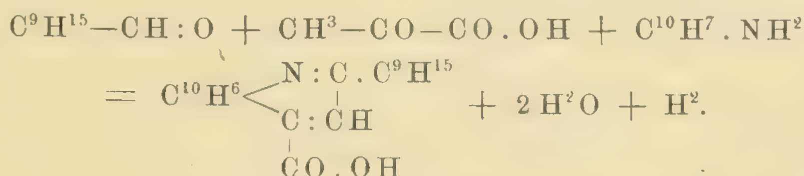
Der **Citronellaldehyd:** $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}C{=}CH{-}CH^2{-}CH^2{-}CH(CH^3){-}CH^2{-}CH{:}O$ (Citronellal), ist in einer rechts- und einer linksdrehenden Form bekannt, die durch vorsichtige Oxydation von Rechts- und Links-Citronellol (s. oben) gebildet werden. Rechts-Citronellaldehyd findet sich im Citronellaöl (gegen 30 Proz.), Melissenöl, Tetrantheraöl, Citronenöl und im ätherischen Öl von *Eucalyptus maculata.* Andere Öle scheinen Gemische von Rechts- und Links-Citronellaldehyd zu enthalten. Links-Citronellaldehyd wird durch vorsichtige Oxydation von Links-Citronellol aus Rosenöl gewonnen.

Der Citronellaldehyd ist ein angenehm riechendes, bei 205 bis 208° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,854 bei 17°. Mit $NaHSO^3$ liefert es eine kristallinische Verbindung. Durch Reduktion geht es in Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$, durch Oxydation in Citronellasäure: $C^{10}H^{18}O^2$ (s. oben), über. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert der Citronellaldehyd Isopulegol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. dort). Zur Identifizierung des Citronellaldehyds dient dessen Verbindung mit Semicarbazid (s. S. 853), die sich beim Schütteln der alkoholischen Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in weißen, bei 84° schmelzenden Blättchen ausscheidet, sowie die Citronellal-β-Naphtocinchoninsäure vom Schmelzp. 225° (über deren Bildung s. Citral).

Citral: $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^3}{CH^3}{>}CH{-}CH^2{-}CH{=}CH{-}C(CH^3){=}CH{-}CH{:}O$ (Geranial, Neral, Lemonal), ist zu 70 bis 80 Proz. im Lemongrasöl, zu 7 bis 10 Proz. im Citronenöl, zu 15 Proz. im Öl von *Magnolia kobus* und als fast ausschließlicher Bestandteil im Öl der Blätter von *Backhausia citriodora* enthalten. Es kommt ferner vor im Limettöl, im Mandarinenöl, im Pomeranzenöl, im Petitgrain-Öl, im Ingweröl, Tetrantheraöl, im spanischen Verbenaöl, im japanischen Zimtöl, im Melissenöl, im Sassafrasblätteröl, im Öl von *Eucalyptus Steigeriana, Xanthoxylum piperatum, Pimenta officinalis* usw.

Das Citral bildet ein farbloses, stark citronenartig riechendes, optisch inaktives, bei 228 bis 229° siedendes Liquidum von 0,899 spez. Gew. bei 15°. Mit $NaHSO^3$ geht es eine kristallinische Verbindung ein. Künstlich wird es durch vorsichtige Oxydation von Geraniol (s. oben) mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erhalten. Bei weiterer Oxydation resultiert die ölige Geraniumsäure: $C^{10}H^{16}O^2$ (s. S. 1301). Mit verdünnter Schwefelsäure oder mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ erhitzt, liefert das Citral Cymol: $C^{10}H^{14}$.

Zur Identifizierung des Citrals dient sein Geruch, die Verbindbarkeit mit $NaHSO^3$ und sein Kondensationsprodukt mit Brenztraubensäure und β-Naphtylamin, die Citral-β-Naphtocinchoninsäure:



$$C^9H^{15}{-}CH{:}O + CH^3{-}CO{-}CO.OH + C^{10}H^7.NH^2$$
$$= C^{10}H^6{<}\begin{matrix} N{:}C.C^9H^{15} \\ | \\ C{:}CH \\ | \\ CO.OH \end{matrix} + 2H^2O + H^2.$$

Zur Bildung letzterer Säure, welche in citronengelben, bei 197° schmelzenden Blättern kristallisiert, erhitzt man 20 g Citral, 12 g Brenztraubensäure und 20 g β-Naphtylamin drei Stunden lang in alkoholischer Lösung.

Sowohl das naturelle Citral, als auch das durch Oxydation des Geraniols usw. gewonnene ist ein Gemisch zweier einander sehr ähnlicher strukturidentischer, jedoch geometrisch isomerer Aldehyde (s. S. 61), welche als α-Citral (Geranial) und β-Citral (Neral) unterschieden werden. α-Citral siedet bei 12 mm Druck bei 110 bis 112°, β-Citral bei 102 bis 104°. Die

Semicarbazidverbindung (s. oben) der einen Form (α) schmilzt bei 164°, die der anderen (β) bei 171°.

Über das Furfurol: $C^4H^3O—CH:O$ s. S. 1000, über den Benzaldehyd: $C^6H^5—CH:O$, s. S. 1126, den Salicylaldehyd: $C^6H^4(OH)CH:O$, s. S. 1134, den Anisaldehyd: $C^6H^4(O.CH^3)CH:O$, s. S. 1136, den Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)CH:O$, s. S. 1133 und den Zimtaldehyd: $C^6H^5.CH=CH—CH:O$, s. S. 1207.

3. Ketone. Aceton: $CH^3—CO—CH^3$, ist in dem wässerigen Destillat der Cocablätter, des Patschulikrauts und des chinesischen Tees enthalten (Gildemeister). Methyl-Normal-Amylketon: $CH^3—CO—C^5H^{11}$, findet sich im Nelkenöl und im Ceylon-Zimtöl; Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$, im Öl von *Citrus limetta*, sowie, neben Methyl-Heptylketon: $CH^3—CO—C^7H^{15}$, im Rautenöl (s. S. 374); Diacetyl: $CH^3—CO—CO—CH^3$ (s. S. 375), im finnländischen Kienöl, sowie im wässerigen Destillat der Gewürznelken und des Kümmelsamens (Schimmel & Co.).

Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ oder $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH=C(CH^3)^2$ (Methylheptenon), kommt im Lemongrasöl, Linaloeöl, Palmarosaöl, Licuriöl, Citronenöl und Citronellöl vor. Es wird gebildet bei der weiteren Oxydation des Linalools, Geraniols und Citrals, sowie bei der trockenen Destillation von Cineolsäureanhydrid (s. dort). Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von 1 Mol. Amylenbromid auf 2 Mol. der Natriumverbindung des Acetylacetons (s. S. 375) und Erhitzen des hierbei resultierenden Produktes mit starker Natronlauge (Barbier). Das Methyl-Hexylenketon ist eine farblose, stark nach Amylacetat riechende Flüssigkeit, die bei 173 bis 174° siedet. Spez. Gew. 0,853 bei 20°. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert es Aceton und Lävulinsäure (s. S. 999). Beim Erhitzen mit Chlorzink geht das Methyl-Hexylenketon in das bei 133° siedende Meta-Hydroxylol: C^8H^{12}, über. Durch Reduktion mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung geht das Methylheptenon in Methylheptenol: $CH^3—CH.OH—C^6H^{11}$, über; farblose, im Geruch an Methylheptenon und Octylalkohol erinnernde Flüssigkeit vom Siedep. 178 bis 180° und spez. Gew. 0,858 bei 15°. Dasselbe findet sich im Linaloeöl.

Über das Carvon: $C^{10}H^{14}O$ s. S. 1100, über das Iron: $C^{13}H^{20}O$, den Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, das Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, das Thujon: $C^{10}H^{16}O$, das Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, das Cineol: $C^{10}H^{18}O$, welches als ein Lacton oder Terpenoxyd aufzufassen ist, das Menthon: $C^{10}H^{18}O$, und andere ketonartige Verbindungen s. dort.

4. Zusammengesetzte Äther sind in kleinerer oder größerer Menge in vielen ätherischen Ölen vorhanden. Am verbreitetsten ist der Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$ (s. S. 1180), der jedoch zum Teil nicht als solcher in den betreffenden Pflanzen präexistiert, sondern erst das Spaltungsprodukt eines Glycosids ist. Über das Vorkommen von Hexyl- und Octylestern s. S. 287 und 288. Ester der Benzoesäure finden sich im Ylang-Ylangöl, im Tuberosenöl, im Cotorindenöl und im Tolubalsamöl, Ester der Zimtsäure im Perubalsam-, Tolubalsam- und Storaxöl. Auch die Terpenalkohole, das Linalool, das Geraniol und Menthol, kommen häufig in Gestalt von Estern, besonders der Essigsäure, in ätherischen Ölen vor.

Die in den wässerigen Destillaten der ätherischen Öle häufig auftretenden kleinen Mengen von Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Baldriansäure usw., sowie das Vorkommen von Methylalkohol in denselben dürfte auf eine Verseifung von zusammengesetzten Äthern durch die Wasserdämpfe zurückzuführen sein. Das gleiche gilt von dem Auftreten der Myristicin-

säure: $C^{14}H^{28}O^2$, im Iris- und Muskatnußöl, der Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, im Arnikablütenöl, Moschuskörneröl, Myrrhenöl usw.

5. Phenole sind zum Teil als solche, zum Teil in Gestalt ihrer Methyl- und Äthyläther in vielen ätherischen Ölen beobachtet worden.

Über das Thymol: $C^{10}H^{13}.OH$, s. S. 1096, über das Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$, s. S. 1101. Chavicol: $C^9H^{10}O$, Anethol: $C^{10}H^{12}O$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, usw. werden später besprochen werden.

C. Stickstoff- und schwefelhaltige Bestandteile der ätherischen Öle.

Ammoniak und Trimethylamin treten gelegentlich als Zersetzungsprodukte bei der Darstellung der ätherischen Öle auf und gehen zum Teil in das wässerige Destillat über. Über das Vorkommen des Cyanwasserstoffs s. S. 780, 787 und 1130. Indol: C^8H^7N (s. S. 1229), ist in geringer Menge im Jasminöl, in den Orangenblüten usw., Skatol: C^9H^9N (s. S. 1231), im Zibet, Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)-CO.OCH^3$, im Neroliöl, Champacablütenöl, Akazienblütenöl und im Jasminöl enthalten. Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich im Nigellaöl.

Methylsulfid: $(CH^3)^2S$ (s. S. 332), ist in kleiner Menge im amerikanischen Pfefferminzöl enthalten. Über das Vorkommen von Vinylsulfid: $(C^2H^3)^2S$, und Allylsulfid: $(C^3H^5)^2S$, in den Alliumölen s. S. 747, über sonstige Sulfide s. Zwiebel- und Asafoetida-Öl.

Als stickstoff- und schwefelhaltige Öle ist die Gruppe der „Senföle", s. S. 835, 836 und 1161, zu betrachten.

I. Terpenreiche ätherische Öle.

Terpentinöl.

Oleum terebinthinae, Terpentinspiritus.

Geschichtliches. Das Terpentinöl wurde bereits im Altertum dargestellt; die Bezeichnung *Spiritus terebinthinae* datiert aus dem Mittelalter. Die erste Elementaranalyse des Terpentinöls führte Houton Labillardière 1818 aus.

Mit dem Namen Terpentinöl bezeichnet man einige, als überwiegenden Hauptbestandteil α-Pinen: $C^{10}H^{16}$, enthaltende ätherische Öle, welche durch Destillation des Harzsaftes (Terpentins) der den Familien der Abietineen und Cupressineen angehörenden Nadelhölzer gewonnen werden. Dasselbe findet sich in jenen Bäumen in größerer oder geringerer Menge in besonderen Öl- oder Harzgängen aufgespeichert, aus denen es gemengt mit Harz als sogenannter Terpentin ausfließt, wenn man die betreffenden Stämme bis in die äußeren Schichten des Holzes ritzt oder anbohrt.

Die größte Menge des im Handel befindlichen Terpentinöls wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika durch Destillation des Terpentins von *Pinus australis*, *P. palustris*, *P. heterophylla* und *P. taeda* gewonnen, und zwar wird letzterer zu diesem Zweck in den größeren Betrieben mit Wasserdampf, in den kleineren Betrieben ohne Zusatz von Wasser, direkt in kupfernen Blasen so lange erhitzt, als noch Öl übergeht. Der hierbei verbleibende Destillationsrückstand wird als Colophonium in den Handel gebracht (s. dort). Sehr beträchtliche Mengen von Terpentinöl werden auch in Westfrankreich durch Destillation des Terpentins von *Pinus pinaster s. maritima*, gewöhnlich

unter Mitwirkung von Wasserdampf, welchen man in die geschmolzene Masse eintreten läßt, gewonnen. Große Mengen von Terpentinöl werden ferner in Rußland, Finnland, Polen und Schweden aus dem Terpentin von *Pinus silvestris*, *Picea vulgaris* und *Pinus vulgaris*, in Österreich aus dem Terpentin von *Pinus laricio*, sowie in Südtirol (venetianisches Terpentinöl) aus dem Terpentin von *Pinus larix* dargestellt. Das sogenannte englische Terpentinöl wird meist aus amerikanischem Terpentin destilliert; das sogenannte deutsche Terpentinöl (Kienöl) wird nur zum kleinen Teil in Deutschland durch trockene Destillation der harzreichen Wurzelstöcke von *Pinus silvestris* gewonnen, gewöhnlich wird es aus Rußland importiert. Die Ausbeute an Terpentinöl schwankt je nach der angewendeten Terpentinsorte zwischen 15 und 30 Proz.

Zu den Terpentin und Terpentinöl produzierenden Ländern gehören auch Mexiko, Algier (*Pinus maritima*), Griechenland (*Pinus halepensis*), Indien (*Pinus longifolia*) und andere.

In neuerer Zeit werden auch im Norden und Westen von Nordamerika größere Mengen von Terpentinöl durch Destillation von Abfallholz und Stümpfen der *Pinus resinosa* und *Pseudotsuga taxifolia* mit überhitzten Wasserdämpfen dargestellt.

Die überwiegende Hauptmenge der Terpentinöle besteht, wie bereits erwähnt, aus α-Pinen: $C^{10}H^{16}$, denen bisweilen kleine Mengen von β-Pinen (s. S. 1291) und von anderen Terpenen, sowie von polymeren Terpenen und sauerstoffhaltigen Bestandteilen beigemengt sind. Die aus verschiedenen Nadelhölzern gewonnenen Terpentinöle zeigen in den spez. Gew. (0,855 bis 0,876) und in den Siedepunkten keine wesentlichen Verschiedenheiten. Größere Verschiedenheiten treten dagegen in dem Geruch und in dem Rotationsvermögen auf. Während das französische und das venetianische Terpentinöl (aus *Pinus larix* und *P. laricio*) den polarisierten Lichtstrahl mehr oder minder stark nach links ablenken, ist das englische, das russische (deutsche) und amerikanische Terpentinöl rechtsdrehend.

Das französische Terpentinöl und das venetianische Terpentinöl bestehen im wesentlichen aus Links-Pinen, das amerikanische Terpentinöl im wesentlichen aus Rechts-Pinen (Berthelot, Wallach u. a.), das russische Terpentinöl aus einem Gemisch aus Rechts-Pinen, Sylvestren, Dipenten und Cymol (Tilden, Flawitzky, Wallach u. a.); das schwedische Terpentinöl enthält dieselben Bestandteile wie das russische Terpentinöl (Atterberg u. a.).

Um das Terpentinöl von harzartigen Beimengungen und von Spuren Ameisensäure, Essigsäure usw. zu befreien, mischt man es mit der sechsfachen Menge Wasser, sowie mit etwas Kalkmilch und unterwirft es alsdann der direkten Destillation. Das mit den Wasserdämpfen übergehende Öl ist mittels einer Florentiner Flasche zu sammeln, nach der Klärung zu filtrieren und alsdann in wohlverschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, aufzubewahren — ***Oleum terebinthinae rectificatum*** —. Das derartig gereinigte, linksdrehende französische Terpentinöl wird auch als Terebenten: Links-Pinen, das rechtsdrehende amerikanische Terpentinöl auch als Australen: Rechts-Pinen, bezeichnet.

Eigenschaften. Das Terpentinöl ist im frisch rektifizierten Zustande eine neutrale, leicht bewegliche, farblose, eigentümlich riechende Flüssigkeit, welche gegen 160° siedet. Sein spez. Gew. schwankt je nach der Sorte bei 15° meist zwischen 0,865 und 0,875. Seine Dampfdichte wurde als 4,69 (Luft = 1) ermittelt. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol von 90 bis 91 Proz. erfordert es 8 bis 10 Tle. zur vollständigen Lösung. Mit absolutem Alkohol, Äther, Chloroform, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, fetten und

ätherischen Ölen mischt es sich in jedem Mengenverhältnis. Schwefel, Phosphor, Kautschuk und besonders Harze werden von dem Terpentinöl in reichlicher Menge gelöst. Das Rotationsvermögen ist je nach der Sorte ein verschiedenes (s. oben).

Bei längerer Aufbewahrung an der Luft und namentlich am Licht erleidet das Terpentinöl wesentliche Veränderungen, besonders leicht werden das russische und schwedische Terpentinöl verändert. Infolge einer Aufnahme von Sauerstoff färbt es sich allmählich gelblich, verliert seine Dünnflüssigkeit, nimmt saure Reaktion und bisweilen auch einen anderen Geruch an. Auch der Siedepunkt, das spezifische Gewicht, das Drehungsvermögen, sowie auch die Löslichkeitsverhältnisse erleiden hierbei eine Veränderung. Ein derartig verändertes, verharztes Terpentinöl enthält außer kleinen Mengen von Ameisensäure und Essigsäure etwas Cymol: $C^{10}H^{14}$, geringe Mengen eines aldehydartigen Stoffes und größere oder geringere Mengen harzartiger Substanzen. Bei der Verharzung absorbiert das Terpentinöl, ebenso wie auch die anderen Terpene, Sauerstoff (s. S. 1284) und ruft alsdann die für das Ozon charakteristischen Erscheinungen hervor, wenn es mit leicht oxydierbaren Stoffen in Berührung gebracht wird — ozonisiertes Terpentinöl —.

Bei der direkten Einwirkung von Ozon auf Terpentinöl, welches in Hexan gelöst ist, entsteht als Hauptprodukt ein öliges, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösliches Ozonid: $C^{10}H^{16}O^{3}$, neben einem festen, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln unlöslichen, festen Ozonid: $C^{10}H^{16}O^{4}$ (Harries).

Schwefelsäure verändert das Terpentinöl je nach der Konzentration und je nach den obwaltenden Bedingungen in verschiedener Weise, indem sie die Bildung von dickflüssigen, polymeren Terpenen: $(C^{10}H^{16})^{n}$, von optisch inaktivem Camphen: $C^{10}H^{16}$, von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, von Terpinen: $C^{10}H^{16}$, von Cymol: $C^{10}H^{14}$, von paraffinartigen Stoffen usw. veranlaßt. Ein Gemisch dieser Kohlenwasserstoffe bildet das sogenannte Tereben[1]).

---

[1]) Zur Darstellung des Terebens, welches zeitweilig als Wundverbandmittel und zum Ozonisieren der Luft beschränkte Anwendung gefunden hat, fügt man zu 1 Liter französischen Terpentinöls auf einmal 10 ccm englischer Schwefelsäure und schüttelt die Masse vorsichtig tüchtig durch. Ist nach öfterem Durchschütteln die Temperatur der Mischung auf 70° gesunken, so fügt man von neuem 10 ccm Säure zu, schüttelt die Masse häufig um und fügt, sobald die Temperatur wieder auf 70° herabgesunken ist, abermals 10 ccm Säure zu. In gleicher Weise sind hierauf der Mischung noch ein viertes und fünftes Mal 10 ccm Schwefelsäure zuzusetzen. Um das Terpentinöl in möglichst innige Berührung mit der Säure zu bringen, ist ein häufiges vorsichtiges Umschütteln der auf 120 bis 130°, wenn nicht noch höher, sich von selbst erhitzenden Masse erforderlich. Nach 24 stündigem Stehen gießt man das Öl von der Schwefelsäure ab, wäscht es mit etwas Natronlauge und unterwirft es alsdann derartig mit Wasserdämpfen der Destillation, daß man es in einer Retorte erwärmt und hierauf einen kräftigen Dampfstrom so lange durch das Öl leitet, als noch Rohtereben übergeht. Sollte das auf diese Weise gewonnene Rohtereben noch nicht vollständig optisch inaktiv sein, so muß dasselbe von neuem mit Schwefelsäure geschüttelt (auf 1 Liter Rohtereben 20 ccm Säure) und alsdann abermals, wie oben erörtert, destilliert werden. Aus dem schließlich gewonnenen optisch inaktiven Produkt ist das Tereben durch wiederholte fraktionierte Destillation, wobei die zwischen 155 und 175° übergehenden Anteile zu sammeln sind, abzuscheiden.

Das nach dem Abdestillieren des Rohterebens mittels eines Dampfstroms zurückbleibende dickflüssige Liquidum, das sogenannte Rohcolophen, enthält zum Teil noch dieselben Verbindungen wie das Rohtereben, gemengt jedoch mit polymeren

Wird das Terpentinöl mit Schwefelsäure geschüttelt, welche zuvor mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, so findet bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung statt; erst bei 80° wird es unter Bildung von Terpinen und anderen Terpenen allmählich seiner optischen Aktivität beraubt.

Von rauchender und von konzentrierter Salpetersäure wird das Terpentinöl mit solcher Heftigkeit angegriffen, daß es sich entzündet. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure werden zahlreiche Produkte gebildet, wie z. B. Cyanwasserstoff, Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Oxalsäure, Terpenylsäure (s. S. 576), Terebinsäure (s. S. 575), Para-Toluylsäure (s. S. 1161), Terephtalsäure (s. S. 1164) usw. Die Terpenylsäure wird in besonders reichlicher Menge gebildet, wenn das Terpentinöl mittels Kaliumdichromats und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (s. S. 576).

Wird Nitrosylchlorid: NOCl, in mit Chloroform verdünntes Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) unter Abkühlung eingeleitet, so scheidet sich Terpentinölnitrosylchlorid: $C^{10}H^{16}.NOCl$, Pinennitrosylchlorid, in Kristallen aus. Leichter resultiert diese Verbindung nach Wallach in folgender Weise: 50 ccm Terpentinöl werden mit 50 ccm frisch destilliertem Amylnitrit und 50 ccm Eisessig gemischt und dieser durch eine Kältemischung abgekühlten Mischung alsdann allmählich 15 ccm roher Salzsäure (von 33 Proz.) derartig zugesetzt, daß man mit jedem neuen Zusatz wartet, bis die auftretende Blaufärbung verschwunden ist. Das ausgeschiedene Kristallpulver ist durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol zu reinigen. Farblose, bei 103° schmelzende, optisch inaktive Kriställchen. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung wird hieraus das aus Alkohol schön kristallisierende, bei 132° schmelzende Nitrosopinen: $C^{10}H^{15}.NO$, gebildet.

Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Terpentinöl (französisches oder amerikanisches) zu den Verbindungen $C^{10}H^{16} + HCl$ und $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Das 1803 von Kindt entdeckte Chlorhydrat: $C^{10}H^{16} + HCl$ (Terpentinölmonochlorhydrat, Pinenhydrochlorid, salzsaures Terpentinöl, künstlicher Campher), wird gebildet beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in abgekühltes, trockenes Terpentinöl oder in ein abgekühltes Gemisch aus 1 Vol. Terpentinöl und 2 Vol. Schwefelkohlenstoff bis zur vollständigen Sättigung. Kühlt man alsdann die Masse unter 0° ab, so scheidet sich das feste Chlorhydrat als eine kristallinische Masse aus, welche nach dem Abtropfen und Auspressen durch Umkristallisation aus heißem Alkohol oder durch Sublimation leicht gereinigt werden kann. Die von den Kristallen des Terpentinölmonochlorhydrats getrennte Flüssigkeit scheint ebenfalls die Zusammensetzung $C^{10}H^{16} + HCl$ zu besitzen. Das Terpentinölmonochlorhydrat bildet farblose, sublimierbare, nadelförmige Kristalle von campherartigem Geruch. Je nach der Abstammung des zur Darstellung angewendeten Terpentinöls schwankt der Schmelzpunkt (zwischen 115 und 125°) und das optische Drehungsvermögen jener Kristalle. Das aus reinem Rechts-Pinen dargestellte Pinenhydrochlorid ist optisch inaktiv und identisch mit dem aus Borneol gewonnenen Bornylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, das aus Links-

---

hochsiedenden Terpenen: $(C^{10}H^{16})^n$ (Ditereben, Tetratereben, Colophen usw.), inaktivem Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen nicht näher bekannten Stoffen.

Das nach obigen Angaben dargestellte Tereben bildet eine optisch inaktive, farblose oder schwach gelblich gefärbte, schwach thymianartig riechende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,860 bei 15°. Siedep. 155 bis 175°. Bei längerer starker Abkühlung scheidet sich daraus inaktives Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1292), aus.

Pinen dargestellte ist linksdrehend; beide Hydrochloride schmelzen bei 125°. In Alkohol sind die Terpentinölmonochlorhydrate leicht löslich (1 : 3), nicht dagegen in Wasser.

Das Terpentinöldichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$, Dipentendihydrochlorid, entsteht, wenn Chlorwasserstoff unter Vermeidung von Erwärmung in alkoholische, ätherische oder Eisessiglösung des Terpentinöls (1 : 2) bis zur Sättigung eingeleitet wird. Setzt man hierauf die dunkel gefärbte Flüssigkeit einige Zeit der Luft aus, so scheidet sich das Dichlorhydrat kristallinisch ab. Durch Abpressen, Lösen in wenig heißem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser ist das Terpentinöldichlorhydrat zu reinigen (Berthelot, Wallach u. a.). Bei der Bildung des Terpentinöldichlorhydrats findet zunächst eine Umwandlung — Inversion — des in dem Terpentinöl enthaltenen Pinens in Dipenten statt. Das Terpentinöldichlorhydrat bildet farblose, in Alkohol leicht lösliche, bei 50° schmelzende, rhombische Kristalle, deren alkoholische Lösung optisch inaktiv ist. Durch trockene Destillation, sowie durch anhaltendes Kochen mit Wasser oder Kalilauge wird diese Verbindung in Chlorwasserstoff und Dipenten (s. S. 1295) gespalten.

Ein mit obigem Dipentendihydrochlorid isomeres, bei 25° schmelzendes Chlorid wird erhalten bei der Sättigung einer Lösung von Cineol in Eisessig (1 : 1) mit Chlorwasserstoffgas unter Abkühlung auf 0° (Baeyer). Letztere Verbindung (Schmelzp. 25°) wird als Cis-, erstere (Schmelzp. 50°) als Trans-Dipentendihydrochlorid bezeichnet; dieselben stehen in gleichem Verhältnis zueinander wie Maleïn- und Fumarsäure (s. S. 61). Das entsprechende Cis-Dipentenhydrobromid: $C^{10}H^{16} + 2HBr$, schmilzt bei 37°. Das aus Dipenten (s. S. 1295) durch Einwirkung von HBr darstellbare (gewöhnliche) Trans-Dipentenhydrobromid: $C^{10}H^{16} + 2HBr$, schmilzt bei 64°.

Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder durch Destillation über Ätzkalk werden die Chlorhydrate des Terpentinöls in Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{10}H^{16}$ zurückverwandelt, die zum Teil identisch mit den Camphenen (s. S. 1291) verschiedenen Ursprungs sind. Optisch aktive Camphene: $C^{10}H^{16}$, entstehen beim Erhitzen der Monohalogenwasserstoffverbindungen des Terpentinöls mit gewissen organischen Salzen, wie z. B. mit stearinsaurem Kalium oder mit getrockneter Seife auf 200 bis 220° oder mit Natriumacetat und Eisessig auf 200°. Die aus den verschiedenen Terpentinölsorten gewonnenen Camphene zeigen einige Verschiedenheiten, besonders in dem Verhalten gegen das polarisierte Licht: das aus englischem und amerikanischem Terpentinöl gewonnene Camphen, das Austracamphen, ist rechtsdrehend, das aus französischem Terpentinöl gewonnene, das Teracamphen, dagegen linksdrehend.

Die Bromwasserstoffverbindung des Terpentinöls $C^{10}H^{16} + HBr$ ist der des Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, sie schmilzt bei 90°; die Jodwasserstoffverbindung ist dagegen eine nur wenig beständige Flüssigkeit. Chlor wird von dem Terpentinöl unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und Bildung von Chlorwasserstoff, sowie von Chlorsubstitutionsprodukten in reichlicher Menge absorbiert. In feiner Verteilung wird das Terpentinöl besonders durch überschüssiges Chlor unter Entzündung und Abspaltung von Kohlenstoff zerlegt. Brom verbindet sich bei niedriger Temperatur (— 20°) mit dem Pinen des Terpentinöls zu einem flüssigen Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2$. Dieselbe Verbindung wird auch gebildet bei der Einwirkung von Brom auf Terpin (s. unten). Bei der Destillation, namentlich nach Zusatz von alkoholischer Kalilösung oder von Anilin geht das Terpentinöldibromid in Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, über.



$$C^{10}H^{16}Br^2 = 2HBr + C^{10}H^{14}.$$

Läßt man 0,7 Vol. Brom tropfenweise zu einem durch Eis gekühlten Gemenge von 1 Vol. Terpentinöl, 4 Vol. Alkohol und 4 Vol. Äther zufließen, so entstehen Tetrabromide: $C^{10}H^{16}Br^4$, deren Eigenschaften je nach der Natur des angewendeten Terpentinöls verschieden sind (s. S. 1291).

Trägt man in Terpentinöl allmählich gepulvertes Jod ein, so findet unter Entwickelung von Jodwasserstoff und von Joddampf eine lebhafte Einwirkung — Fulmination — statt. Erhitzt man die Masse nach beendeter heftiger Einwirkung längere Zeit am Rückflußkühler, so werden reichliche Mengen von Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, gebildet:



$$C^{10}H^{16} + 2J = C^{10}H^{14} + 2HJ.$$

Gleichzeitig werden zwei paraffinartige Kohlenwasserstoffe $C^{10}H^{18}$ und $C^{10}H^{20}$ gebildet, von denen der eine bei 160°, der andere bei 170° siedet. Dieselben Kohlenwasserstoffe entstehen auch beim Erhitzen von Terpentinöl mit Jodphosphonium: PH^4J, bzw. mit Jodwasserstoffsäure auf hohe Temperaturen.

Leitet man Terpentinöl durch eine glühende Röhre, so wird dasselbe unter Abscheidung von viel Kohle und starker Wasserstoffentwickelung in Isopren, Trimethyläthylen, Benzol, Toluol, Xylol (1, 3), Naphtalin, Phenanthren, Anthracen, Methylanthracen usw. verwandelt. Bei zweistündigem Erhitzen auf 250 bis 300° in geschlossenen Gefäßen verwandelt sich das Terpentinöl in isomere und polymere Verbindungen (Isotereben, welches dem Dipenten sehr ähnlich ist, Tetraterebenten usw).

Anwendung. Das Terpentinöl dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zum Verdünnen der Ölfarben, sowie als innerliches und äußerliches Arzneimittel.

Prüfung. Als „Terpentinöl" sollte für arzneiliche Zwecke nur das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Terpentin amerikanischer oder französischer Pinusarten gewonnene Öl Verwendung finden. Das durch trockene Destillation der harzreichen Wurzelstöcke der Pinusarten (Kienöl) oder das durch Einwirkung überhitzter Wasserdampfe auf dieselben bzw. auf harzreiches Abfallholz dargestellte Öl ist auch technisch nicht als Terpentinöl zu bezeichnen, da die Eigenschaften dieses Öls von denen der eigentlichen Terpentinöle in mancher Beziehung abweichen.

Da das Terpentinöl das billigste aller ätherischen Öle ist, so ist eine Verfälschung mit anderen ätherischen Ölen meist wohl ausgeschlossen. Andere Beimengungen, wie z. B. Petroleumbenzin, Harzöle usw., werden das spezifische Gewicht, den Siedepunkt, den Geruch und die sonstigen Eigenschaften desselben mehr oder minder modifizieren.

Das Terpentinöl bilde eine wasserhelle, nicht fluoreszierende, leicht bewegliche, farblose, neutrale Flüssigkeit von charakteristischem, nicht unangenehm an Kienöl erinnerndem Geruch. Das spez. Gew. schwanke bei 15° bei dem gewöhnlichen Terpentinöl zwischen 0,865 bis 0,875 [1]), bei dem rektifizierten Terpentinöl zwischen 0,860 und 0,870. Bei der Destillation sollen zwischen 155 und 165° wenigstens 85 Proz. übergehen. In dünner Schicht in einem Schälchen auf dem Wasserbade erhitzt, hinterlasse 1 ccm

---

[1]) Das als Denaturierungsmittel verwendete Terpentinöl soll nach der amtlichen Vorschrift ein spez. Gew. von 0,855 bis 0,875*) besitzen. Ferner sollen von 100 ccm bei der Destillation nicht mehr als 5 ccm unter 150° und bis 175° mindestens 90 ccm übergehen. Beim Schütteln von 20 ccm Terpentinöl mit 20 ccm Wasser soll von letzterem höchstens 1 ccm aufgenommen werden.

*) Im allgemeinen pflegt man jedoch ein Terpentinöl als verdächtig zu betrachten, wenn es bei 15° ein niedrigeres spez. Gew. als 0,865 besitzt.

davon keinen oder doch nur einen sehr geringen (bis 2 Proz.) harzartigen Rückstand. Auf sehr verdünnte Indigo- und Lackmuslösung wirke es nicht verändernd ein, ebensowenig verursache es eine Blaufärbung des damit geschüttelten Jodkaliumstärkekleisters. Längere Zeit aufbewahrtes, ozonisiertes Terpentinöl zeigt letzteres Verhalten in mehr oder minder starkem Maße.

Als sogenanntes Patent-Terpentinöl werden Gemische von Terpentinöl mit Petroleum, als Terpentinessenz, Pinolin, Gemische von Terpentinöl mit Harzöl bzw. Harzessenz bezeichnet.

Zur Erkennung des Patent-Terpentinöls schreibt die Preußische Steuerbehörde (1898) vor, daß sich 10 ccm Öl und 10 ccm wasserfreien Anilins nach kräftigem Schütteln nach fünf Minuten klar mischen sollen. Bei Patent-Terpentinöl soll letzteres nicht der Fall sein. Diese Probe ist jedoch wenig zuverlässig.

Einen größeren Anhalt für die Abwesenheit von Petroleum (Mineralöl) liefert die Bestimmung der Refraktion, welche bei reinem Terpentinöl unter Anwendung des Zeißschen Butterrefraktometers bei 15° 68 bis 72°, höchst selten bis 77° beträgt (H. Herzfeld). Unterwirft man ferner das Terpentinöl einer fraktionierten Destillation, so weicht die Refraktion der einzelnen Fraktionen nur wenig von der des ursprünglichen Öls ab.

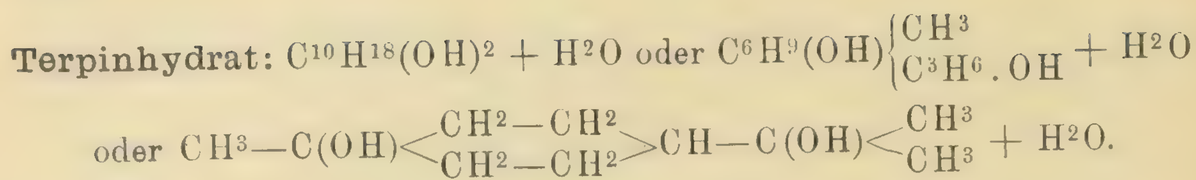
Läßt man zu 10 ccm Terpentinöl unter Umschütteln und Abkühlen tropfenweise 15 ccm rauchende Salpetersäure zufließen, so löst sich dasselbe nahezu vollständig auf, wogegen Petroleum im wesentlichen ungelöst bleibt. Größere Mengen von Ungelöstem sind nötigenfalls nochmals mit 5 ccm rauchender Salpetersäure zu schütteln (Butron). An Stelle der Salpetersäure läßt sich nach H. Herzfeld auch reine konzentrierte Schwefelsäure anwenden. Man läßt hierzu 10 ccm Terpentinöl unter mäßiger Kühlung tropfenweise zu 40 ccm konzentrierter Schwefelsäure, die sich in einem Scheidetrichter befindet, fließen. Nach 10 bis 12 Stunden scheiden sich alsdann noch 8 bis 9 Proz des angewendeten Terpentinöls ab. Man läßt hierauf die untere dunkelbraune Schicht abfließen und schüttelt die obere mit 3 bis 4 ccm rauchender Schwefelsäure. Nach mehrstündigem Stehen scheiden sich bei reinem Terpentinöl nur noch 0,1 bis 0,2 ccm ab. Mineralöl (Petroleum) wird hierbei kaum angegriffen und gibt sich daher durch das vermehrte Volum der wieder abgeschiedenen Schicht zu erkennen.

Harzöl. Man destilliere von 100 ccm das bis zu 160° Übergehende ab und prüfe dasselbe nach a) oder b). — a) Die Lösung von 1 ccm dieses Destillats mit 1 bis 2 ccm Essigsäureanhydrid färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure intensiv grün. b) 1 Tl. des Destillats mit 1 bis 2 Tln. einer 6 proz. Lösung von Jod in Chloroform im Wasserbade erwärmt, färbt sich grün bis olivengrün (Valenta).

Kienöl. Die Gegenwart des Kienöls gibt sich durch den Geruch und das Verhalten gegen schweflige Säure zu erkennen. Schüttelt man kienölhaltiges Terpentinöl mit dem gleichen Volum wässeriger schwefliger Säure, so färbt sich das Öl gelblichgrün. Reines Terpentinöl erleidet hierdurch keine Färbung, harzölhaltiges nimmt eine gelbe Färbung an.

An Alkohol von 90 Proz. erfordert das reine Terpentinöl meist 10 bis 12 Tle. zur Lösung.

Die Menge des von dem Terpentinöl gebundenen Broms und Jods hängt von den Versuchsbedingungen und zum Teil auch von dem Alter des Öls ab. 1 ccm frisches Terpentinöl bindet in Chloroformlösung im Mittel 2,2 g Brom. Die Hüblsche Jodzahl (s. S. 713) beträgt im Mittel 384, im Minimum 370 (0,1 g Terpentinöl, 40 ccm Hüblscher Jodlösung, 12 stündiges Stehenlassen). Petroleum und Harzöl binden wesentlich geringere Mengen von Brom und von Jod.



Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$ oder $C^6H^9(OH)\begin{cases}CH^3\\ C^3H^6.OH\end{cases} + H^2O$

oder $CH^3-C(OH)<\begin{smallmatrix}CH^2-CH^2\\ CH^2-CH^2\end{smallmatrix}>CH-C(OH)<\begin{smallmatrix}CH^3\\ CH^3\end{smallmatrix} + H^2O.$

Syn.: *Terpinum hydratum.*

Geschichtliches. Das Auftreten von Terpinhydrat im Terpentinöl ist bereits 1727 von Geoffroy beobachtet. Dumas und Péligot erkannten 1834 diese Verbindung als ein Hydrat des Terpentinöls. Die chemische Konstitution des Terpinhydrats wurde erst durch die Untersuchungen von Wallach, Baeyer u. a. aufgeklärt.

Terpinhydrat ist, vermutlich als sekundäres Produkt, in altem Cardamomen- und Basilicumöl beobachtet worden (Dumas, Péligot).

Bleibt das Terpentinöl längere Zeit, namentlich in der Wärme, mit Wasser in Berührung, so bildet sich allmählich ein kristallinisches Hydrat: $C^{10}H^{16} + 3H^2O$, Terpinhydrat genannt. Letztere Verbindung entsteht auch, wenn Pinen, Limonen, Dipenten, Cineol, Linalool, Geraniol oder Terpineol längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung bleiben.

Darstellung. Terpinhydrat wird leicht in reichlicher Menge erhalten, wenn man ein Gemisch aus 8 Tln. französischem Terpentinöl, 2 Tln. Salpetersäure (1,255 spez. Gew.) und 2 Tln. Alkohol in einem flachen Gefäß längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen läßt (Hempel). Die von den ausgeschiedenen Kristallen abgegossene Flüssigkeit liefert bei der Neutralisation mit Alkali gewöhnlich noch beträchtliche Mengen von Terpinhydrat. Der Einfluß von Licht und Wärme ist bei letzterer Bereitungsweise möglichst zu vermeiden. Das rohe Terpinhydrat ist zwischen porösen Tonplatten zu pressen und aus siedendem Alkohol oder Eisessig umzukristallisieren.

Rascher wird das Terpinhydrat erhalten, wenn man das aus Terpentinöl oder Terpineol leicht darstellbare Dipentendichlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$ (s. S. 1295), in Alkohol löst, diese Lösung mit Wasser vermischt und diese Mischung in flachen Schalen sich selbst überläßt (Flawitzky).

Aus festem Terpineol (s. unten) läßt sich Terpinhydrat quantitativ regenerieren, wenn es, gelöst in wenig Benzol, fünf Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur mit der 100 fachen Menge Schwefelsäure von 5 Proz. geschüttelt wird. Bei flüssigem Terpineol findet die Umwandlung erst nach acht bis zehn Tagen statt (Tiemann).

Eigenschaften. Das Terpinhydrat bildet große, farblose, fast geruchlose, schwach aromatisch schmeckende, stark glänzende, rhombische Kristalle. Es löst sich in 250 Tln. kalten und 32 Tln. heißen Wassers, sowie in 10 Tln. Weingeist, 100 Tln. Äther, 200 Tln. Chloroform mit neutraler Reaktion. Dasselbe schmilzt bei 116 bis 117°. Gasförmige oder konzentrierte wässerige Salzsäure führt das Terpinhydrat in ein Gemisch von Cis- und Trans-Dipentendihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$ (s. S. 1309), konzentrierte Jodwasserstoffsäure in Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$, Schmelzp. 78°, über. Durch längeres Aufbewahren im Exsikkator oder schneller durch Trocknen bei 100° oder durch Destillation verliert das Terpinhydrat 1 Mol. Wasser und geht in das bei 103° schmelzende, bei höherer Temperatur ohne Zersetzung in feinen Nadeln sublimierende Glycol Terpin: $C^{10}H^{18}(OH)^2$ oder $C^6H^9(OH)\begin{cases}CH^3\\ C^3H^6.OH\end{cases}$, Cis-Terpin, über. Das Cis-Terpin entspricht dem Cis-Dipentenhydrobromid (s. S. 1309). Das damit isomere Trans-Terpin:

$C^6H^9(OH)\left\{\begin{matrix}CH^3\\C^3H^6.OH\end{matrix}\right.$, wird aus Trans-Dipentenhydrobromid (s. S. 1309) durch Behandlung mit Silberacetat und Eisessig, und Verseifung der hierbei entstehenden Diacetylverbindung mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Das Cis-Dipentenhydrobromid liefert unter diesen Bedingungen das gewöhnliche Terpin (Cis-Terpin). Das Trans-Terpin bildet glasglänzende Prismen oder Tafeln, die bei 157° schmelzen. Während Cis-Terpin durch Aufnahme von Wasser leicht wieder in Terpinhydrat übergeht, ist dies bei Trans-Terpin nicht der Fall. Verdünnte Schwefelsäure verwandelt Cis- und Trans-Terpin in Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Baeyer).

Werden 25 g Terpinhydrat mit 100 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. H^2SO^4, 2 Tle. H^2O) etwa eine Stunde lang gekocht und das entstandene Produkt sodann mit Wasserdämpfen destilliert, so gehen Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Siedep. 179 bis 181°, Terpinolen: $C^{10}H^{16}$, Siedep. 183 bis 185°, und Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Siedep. 218 bis 219°, über, die durch wiederholte fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Kocht man das Terpinhydrat mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 7 Vol. H^2O) unter obigen Bedingungen, so wird überwiegend Terpinen: $C^{10}H^{16}$, gebildet. Werden dagegen 25 g Terpinhydrat am Rückflußkühler 10 bis 15 Minuten lang mit 50 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,12 gekocht und dann durch die heiße Flüssigkeit Wasserdämpfe geleitet, so destilliert fast nur Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. unten), über. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn 1 Tl. Terpinhydrat mit 2 Tln. trockenem Kaliumbisulfat gemischt und kaum 30 Minuten am Rückflußkühler auf 190 bis 200° im Paraffinbad erhitzt wird. Bei längerem Erhitzen entsteht Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Tilden, Wallach).

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Terpinhydrats ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit und die Löslichkeitsverhältnisse. Es rieche nicht nach Terpentin und zeige die heiße, wässerige Lösung keine saure Reaktion.

Als **Jodterpin** wird eine schwarze, dem Terpin ähnlich riechende, in dem Äußeren an Ichthyol erinnernde Masse arzneilich empfohlen. Siedep. 165 bis 175°; spez. Gew. 1,19 bei 15°. Durch gelindes Erwärmen eines fein gepulverten Gemisches gleicher Teile Terpentinhydrat und Jod auf dem Wasserbade darstellbar.

Von den Terpenalkoholen: $C^{10}H^{17}.OH$, den Terpinelolen oder Menthenolen, stehen die Terpineole zu dem Terpinhydrat in direkter Beziehung. Die Terpineole sind in mehreren Isomeren bekannt, welche als α-, β-, γ-Terpineole bezeichnet werden.

Das **α-Terpineol:** $C^{10}H^{17}.OH$ oder $CH^3\text{-}C\lessgtr\begin{matrix}CH-CH^2\\CH^2-CH^2\end{matrix}>CH\text{-}C(OH)<\begin{matrix}CH^3\\CH^3\end{matrix}$, welches den Charakter eines tertiären Alkohols besitzt, ist in einer rechtsdrehenden, linksdrehenden und optisch inaktiven Form bekannt. Links-Terpineol findet sich im Niaouliöl, im Linaloeöl, im Öl der Campherblätter und im Zittwersamenöl; Rechts-Terpineol im Cardamomenöl, Levisticumöl, Linaloeöl und Majoranöl; inaktives Terpineol im Muskatnußöl und Cajeputöl. Auch im Campheröl, Erigeronöl, Kuromojiöl, Limettöl usw. kommt Terpineol, und zwar in flüssiger, nicht einheitlicher Form vor.

Künstlich wird Rechts-Terpineol bei der Einwirkung von konzentrierter Ameisensäure auf Links-Linalool, unter Abkühlung, erhalten. Rechts-Linalool liefert unter diesen Bedingungen Links-Terpineol, Geraniol inaktives Terpineol (Stephan).

Im reinen Zustande ist das α-Terpineol, sowohl in der Rechts-, als auch in der Links- und in der inaktiven Form, je eine kristallinische, bei 33 bis

35° bzw. 35° schmelzende Masse, die in chemischer Beziehung keine Verschiedenheiten zeigt.

Wirkt Brom in abgekühlter Eisessiglösung auf α-Terpineol ein, so wird das Bromid $C^{10}H^{18}OBr^2$ als schweres Öl erhalten. Letzteres geht bei der Behandlung mit Silberoxyd, Bleioxyd oder alkoholischer Kalilauge in Pinol: $C^{10}H^{16}O$, und in inaktives Pinolhydrat: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Das Pinol, welches auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Pinennitrosylchlorids (s. S. 1308) gebildet wird, ist ein farbloses, cineolartig riechendes, bei 183 bis 184° siedendes, optisch inaktives Liquidum von 0,942 spez. Gew. bei 20°. Mit Brom liefert es ein charakteristisches, bei 94° schmelzendes Dibromid: $C^{10}H^{16}OBr^2$, welches durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure (bei gewöhnlicher Temperatur) wieder in Terpineol übergeht. Das inaktive Pinolhydrat: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, bildet nadelförmige, bei 131° schmelzende Kristalle (Wallach). Das rechts- und das linksdrehende Pinolhydrat: $C^{10}H^{16}(OH)^2$, Sobrerol, welche durch Oxydation von rechts- und linksdrehendem Terpentinöl durch Luft im Sonnenlichte entstehen, schmelzen bei 150° (Sobrero). Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefern die Pinolhydrate Pinol, durch vorsichtige Oxydation mit $KMnO^4$ Sobrerythrit: $C^{10}H^{16}(OH)^4$, Schmelzp. 156°.

Mit Wasserdämpfen ist das α-Terpineol flüchtig, jedoch schwerer als die Terpene. Chlorwasserstoff führt es in ätherischer Lösung in Dipentendihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$, konzentrierte Jodwasserstoffsäure beim Schütteln in Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$ (s. oben), über. Durch Brom im Überschuß wird es in Dipententetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^4$ (s. S. 1295), durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, verwandelt. Mit $KHSO^4$ auf 180 bis 190° erhitzt, liefert das α-Terpineol Dipenten: $C^{10}H^{16}$, mit wässeriger Oxalsäurelösung kurze Zeit gekocht, Terpinolen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1292). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das α-Terpineol das bei 121° schmelzende Trioxyhydrocymol: $C^{10}H^{20}O^3$. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert letzteres die in monoklinen, bei 62,5° schmelzenden Pyramiden kristallisierende, ketonartige Verbindung $C^{10}H^{16}O^3$, und bei weiterer Oxydation Terpenylsäure (s. S. 576).

β-**Terpineol**: $C^{10}H^{17}.OH$, ist neben inaktivem α-Terpineol in dem technisch dargestellten „flüssigen Terpineol" enthalten. Dasselbe bildet nadelförmige, bei 32 bis 33° schmelzende, optisch inaktive Kristalle. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur in Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, durch Jodwasserstoffsäure in Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$, verwandelt.

γ-**Terpineol**: $C^{10}H^{17}.OH$, wird erhalten, indem Trans-Dipentendihydrobromid (s. S. 1309) durch Einwirkung von Brom in Eisessiglösung zunächst in Tribromterpan: $C^{10}H^{17}Br^3$, verwandelt und letzteres dann mit Zinkstaub und Eisessig behandelt wird. Dasselbe ist in geringer Menge auch in dem technisch dargestellten „flüssigen Terpineol" enthalten. Es bildet prismatische, bei 69° schmelzende Kristalle von angenehmem Fliedergeruch. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es bei gewöhnlicher Temperatur in ein Gemisch von Cis- und Trans-Terpin, durch Jodwasserstoffsäure in Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16}.2HJ$, durch wasserfreie Ameisensäure in Terpinolen: $C^{10}H^{16}$, verwandelt.

Über weitere Terpenalkohole: $C^{10}H^{17}.OH$, s. sauerstoffreiche ätherische Öle.

Das **„flüssige Terpineol"** findet als „Fliederduft" für Parfümeriezwecke ausgedehnte Verwendung. Für diese Zwecke wird Terpentinöl mit

Essigsäure und einer geringen Menge Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure einige Zeit auf 30 bis 60° erwärmt, das hierdurch gebildete Terpineolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, alsdann mit Natronlauge verseift und das Terpineol schließlich durch fraktionierte Destillation gereinigt (Schimmel & Co.).

Das „flüssige Terpineol" bildet eine dicke, in Wasser kaum lösliche Flüssigkeit von angenehmem Fliedergeruch, welche bei 218 bis 219° siedet. Spez. Gew. 0,940 bei 15°. Dasselbe enthält als Hauptbestandteil α-Terpineol, neben kleineren Mengen von β- und γ-Terpineol sowie anderen Terpenalkoholen.

Das „sogenannte Terpinol: $(C^{10}H^{16})^{2} + H^{2}O$", welches durch Kochen von Terpinhydrat mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure nach Wiggers und List entstehen und bei 168° sieden soll, ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge von Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, Terpinen: $C^{10}H^{16}$, und anderen Terpenen (Wallach).

Das **Kienöl:** (*Oleum pini*) wird als Nebenprodukt bei der trockenen Destillation der harzreichen Wurzeln (vereinzelt bei Torgau und in der Lausitz) oder des Holzes (Amerika, Rußland, Finnland, Schweden) von *Pinus silvestris* gewonnen. Das Kienöl besitzt eine gelbliche Farbe und einen unangenehmen, kienartigen Geruch. Das spez. Gew. beträgt 0,865 bis 0,875 bei 15°. Es enthält neben hochsiedenden Kohlenwasserstoffen (Sesquiterpenen) Dipenten: $C^{10}H^{16}$, β-Pinen. $C^{10}H^{16}$, Guajacol: $C^{6}H^{4}(O.CH^{3})OH$, und Cymol: $C^{10}H^{14}$, sowie zwei rechtsdrehende Terpene, von denen das eine bei 156 bis 157° (Rechts-Pinen), das andere bei 175 bis 178° (Sylvestren) siedet (Tilden, Flawitzky, Atterberg, Wallach u. a.). Das durch Destillation mit Wasserdampf aus dem Terpentin der finnländischen *Pinus abies* erhaltene Öl enthält Links-Pinen und wahrscheinlich auch Links-Limonen (Aschan).

Aus dem Vorlauf, welcher bei der Rektifikation des finnländischen Kienöls mit Wasserdämpfen erhalten wird, isolierte Aschan Furfuran, Furfurol, Diacetyl, Methylisobutyrat, Benzol, Toluol, Meta-Xylol usw.

Das **Krummholzöl** (Latschenkiefernöl, Reichenhaller Öl) wird in Tirol, sowie auch in Ungarn und Siebenbürgen, aus den frischen Nadeln und den jungen Sprossen der Zwergkiefer, *Pinus pumilio*, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Es bildet ein farbloses oder grünlichgelb gefärbtes, angenehm balsamisch riechendes, linksdrehendes Öl von 0,86 bis 0,87 spez. Gew. bei 15°. Es besteht aus einem Gemisch von wenig Links-Pinen mit Links-Phellandren, Sylvestren (70 Proz.), 4 bis 5 Proz. Bornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, und 25 Proz. über 250° siedendem Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Durch direkte Destillation geht der angenehme Geruch des Öls verloren (Bertram, Walbaum). Das Krummholzöl löst sich gewöhnlich in dem fünf- bis sechsfachen Volum Weingeist von 90 Proz., jedoch kommen jetzt auch Öle in den Handel, welche mehr Weingeist zur Lösung erfordern.

Dem Krummholzöl ist in dem Geruch und in der Zusammensetzung das **deutsche Kiefernnadelöl** (Waldwollöl, deutsches Fichtennadelöl, *Oleum foliorum pini*, *Oleum lanae pini*) sehr ähnlich. Dasselbe wird durch Destillation der frischen Nadeln von *Pinus silvestris*, meist als Nebenprodukt bei der Bereitung des sogenannten Waldwollextrakts, gewonnen. Es ist eine gelblichgrüne, angenehm riechende, rechtsdrehende Flüssigkeit von 0,885 spez. Gew. bei 15°. Bei der Destillation gehen 10 Proz. von 160 bis 170°, 46 Proz. von 170 bis 185° und 44 Proz. über 185° über. Es enthält Rechts-Pinen,

Rechts-Sylvestren, Cadinen und wahrscheinlich 3,2 bis 3,5 Proz. Bornylacetat (Bertram, Walbaum).

Das **schwedische Fichtennadelöl,** ebenfalls aus den Nadeln von *Pinus silvestris* gewonnen, hat ein spez. Gew. von 0,872 bei 15°. Bei der Destillation gehen 44 Proz. von 160 bis 170° und 40 Proz. von 170 bis 185° über. Dasselbe enthält dieselben Bestandteile wie das deutsche Kiefernnadelöl. Rechtsdrehend (Bertram, Walbaum). Das **englische Fichtennadelöl,** ebenfalls aus den Nadeln von *Pinus silvestris* dargestellt, unterscheidet sich von den deutschen und schwedischen Fichtennadelölen hauptsächlich durch sein Drehungsvermögen nach links (Umney). Dasselbe enthält Links-Pinen und Dipenten. Das **sibirische Fichtennadelöl**, aus den Nadeln und jungen Zweigspitzen von *Abies sibirica* bzw. *Larix sibirica* dargestellt, kennzeichnet sich durch seinen hohen Gehalt an Bornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (35 bis 42 Proz.). Linksdrehend; spez. Gew. 0,911 bis 0,920 bei 15°. Dasselbe enthält ebenfalls Links-Pinen (Schindelmeiser) und Santen: $C^{9}H^{14}$ (Aschan). Letzterer Kohlenwasserstoff (s. Sandelholzöl) soll sich auch im deutschen Kiefernnadelöl, im deutschen Edeltannenöl und im schwedischen Fichtennadelöl finden.

Das Öl der Nadeln von *Pinus halepensis* soll nach Grimal neben Terpenen auch Phenyläthylalkohol: $C^{6}H^{5}.C^{2}H^{4}.OH$, enthalten.

Edeltannenöl, aus den Nadeln und den jungen Zweigen von *Abies pectinata* dargestellt, ist linksdrehend. Spez. Gew. 0,869 bis 0,875 bei 15°. Enthält Links-Pinen, Links-Limonen, Links-Bornylacetat, Decylaldehyd: $C^{9}H^{19}-CH:O$, Laurinaldehyd: $C^{11}H^{23}-CH:O$ (0,3 Proz.), und Cadinen. **Rottannenöl,** aus den Nadeln von *Picea vulgaris* gewonnen, ist linksdrehend. Spez. Gew. 0,888 bei 15°. Enthält Links-Pinen, Links-Phellandren, Dipenten, Links-Bornylacetat und Cadinen. **Canadisches Tannenöl,** *Spruce oil*, aus den Nadeln der Hemlocktanne, *Abies canadensis*, dargestellt, ist linksdrehend. Spez. Gew. 0,907 bei 15°. Enthält Links-Pinen, Links-Bornylacetat (36 Proz.) und Sesquiterpen (Bertram, Walbaum). Das **Lärchennadelöl** (*Pinus larix*) hat ein spez. Gew. von 0,878 bei 15°; dasselbe ist schwach rechtsdrehend. In seiner Zusammensetzung ähnelt es den Tannennadelölen (Schimmel & Co.). Das ätherische Öl der Nadeln von *Pinus Cembra*, das **Zirbelkiefernadelöl,** ist rechtsdrehend; es enthält im wesentlichen Rechts-Pinen (Flawitzky).

Edeltannenzapfenöl, *Oleum templinum*, wird aus den jungen Zapfen von *Abies pectinata* in einigen Gegenden des Kantons Bern gewonnen. Es ist ein angenehm mild riechendes, stark linksdrehendes Öl von 0,854 spez. Gew. bei 15°. Bei der Destillation gehen 16 Proz. von 150 bis 170° und 76 Proz. von 170 bis 185° über. Es besteht im wesentlichen aus Links-Pinen und Links-Limonen (Bertram, Walbaum).

Citronenöl.

Limonenöl, *Oleum citri*, *Oleum de cedro*, *Oleum Limonis*.

Dieses Öl ist in der äußeren Schale der Früchte von *Citrus Limonum Risso* und von *Citrus medica* enthalten, wird jedoch nur aus ersterer, besonders in Messina, Palermo und Nizza, auf mechanischem Wege, durch Zerreißen der Zellen und nachheriges Auspressen dargestellt. Durch Destillation der zerkleinerten Fruchtschalen mit Wasserdämpfen wird ein Öl mit weit weniger feinem Aroma gewonnen als bei dem unmittelbaren mechanischen Sammeln aus den Ölbehältern. Zur Gewinnung des Citronenöls dienen die unansehnlichen, nicht als solche verkäuflichen Limonen. In Messina und

Palermo werden die Ölräume der Fruchtschalen durch Umbiegen und Quetschen mit der Hand entleert, das austretende Öl wird gegen einen Schwamm gespritzt und aus letzterem durch Ausdrücken wieder entfernt. In Nizza werden die Fruchtschalen durch Messingnadeln, welche in einer Schüssel aufrechtstehend befestigt sind, aufgerissen und das ausfließende Öl in einem röhrenartigen Ansatz der Schüssel gesammelt. Das auf die eine oder die andere Weise, in neuerer Zeit auch unter Benutzung von Maschinen, mechanisch erhaltene Citronenöl bildet nach dem Absetzen und Filtrieren ein klares, dünnflüssiges, neutral reagierendes, blaßgelbes Liquidum von angenehmem Geruch und brennendem Citronengeschmack. Das durch Destillation gewonnene Öl ist farblos und von weniger angenehmem Geruch und Geschmack. Das spez. Gew. des gepreßten Citronenöls beträgt bei 15^0 0,857 bis 0,862, im Mittel 0,858. Bei längerer Aufbewahrung, besonders bei Zutritt der Luft, nimmt es eine dunkelgelbe Farbe und eine saure Reaktion an, gleichzeitig wird es dickflüssiger und zeigt dann ein höheres spez. Gew. Das Citronenöl besitzt ein starkes Lichtbrechungsvermögen. Den polarisierten Lichtstrahl lenkt es stark nach rechts ab: im 100 mm-Rohr bei 20^0 + 60 bis + 64^0. In Wasser ist es nur wenig löslich, dagegen mischt es sich in jedem Mengenverhältnis mit absolutem Alkohol, mit Äther, mit Schwefelkohlenstoff, mit Petroleumäther und mit fetten und ätherischen Ölen. An Alkohol von 95 bis 96 Vol.-Proz. erfordert es frisch bereitet nur 1 Tl., ältere Öle erfordern etwa 2 Tle., an Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proz. etwa 10 Tle. zur Lösung. Diese Lösungen sind meist durch eine geringe Menge schleimartiger Substanzen getrübt. Letztere scheiden sich gewöhnlich auch bei längerer Aufbewahrung in Gestalt eines schmierigen Bodensatzes aus dem Citronenöl ab.

Das Citronenöl besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen mit 4,5 bis 7,5 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, und vielleicht ebenso viel Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Citronellal — Döbner —. Wird das Citronenöl der direkten Destillation unterworfen, so geht die Hauptmenge zwischen 160 bis 180^0 über, während eine geringe Menge eines schwer flüchtigen, aus Polyterpenen und anderen Stoffen bestehenden, beim Erkalten mehr oder minder kristallinisch erstarrenden Rückstandes verbleibt. Das Destillat enthält geringe Mengen von β-Phellandren, Links-Camphen, Links-α-Pinen und γ-Terpinen; im wesentlichen besteht es aus dem bei 175^0 siedenden Rechts-Limonen (Citren), dem etwas β-Pinen und Citral: $C^{10}H^{16}O$, beigemengt ist. Die nur in geringer Menge in dem Citronenöl enthaltenen Sesquiterpene bestehen aus Bisabolen: $C^{15}H^{24}$, und wahrscheinlich Cadinen, $C^{15}H^{24}$ (Schimmel & Co.).

Nach Umney und Swinton ist in dem Citronenöl von Messina und Palermo etwas Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, in dem Citronenöl von Palermo außerdem noch etwas Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (s. S. 1301), enthalten. Nach v. Soden und Rojahn kommen in dem Citronenöl auch kleine Mengen von Normal-Octylaldehyd: C^7H^{15}—CH : O, und Normal-Nonylaldehyd: C^8H^{17}—CH : O, vor.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Citronenöl ein Stearopten als amorphe Masse, bisweilen auch in Form von farblosen, säulenförmigen Kristallen ab. Letztere Verbindung **(Citropten, Citronencampher, Citronenölcampher)**, welche auch bei der direkten Destillation des Citronenöls zurückbleibt, läßt sich durch Umkristallisieren aus Alkohol in glänzenden, farblosen, geruchlosen, bei 146 bis 147^0 schmelzenden, nadelförmigen Kristallen der Formel $C^{11}H^{10}O^4$ erhalten (E. Schmidt). In den Mutterlaugen verbleibt hierbei ein zweiter, citronenartig riechender, sauerstoffhaltiger Stoff, welcher gegen 50^0 schmilzt (Crismer).

Das Citropten: $C^{11}H^{10}O^{4}$ oder $C^{9}H^{4}O^{2}(O.CH^{3})^{2}$, ist als Dimethyl-Oxycumarin (1, 3), ein Isomeres des Dimethyl-Asculetins und des Dimethyl-Daphnetins, anzusehen. Dasselbe wird synthetisch erhalten, indem Phloroglucinaldehyd (s. S. 1136) durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zunächst in Meta-Dioxycumarin verwandelt und dieses mit Jodmethyl dann methyliert wird. Brom führt das Citropten in ein Dibromid: $C^{11}H^{10}Br^{2}O^{4}$, über; blaßgelbe, bei 250 bis 260° schmelzende Nadeln (E. Schmidt). Konzentrierte Schwefelsäure löst das Citropten mit schön gelber Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure oder Kaliumpermanganat allmählich in Grün übergeht.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Chromsäure, Chlor und Jod wirken auf Citronenöl in ähnlicher Weise und unter Bildung derselben Zersetzungsprodukte ein wie auf das Terpentinöl. Brom bildet unter den auf S. 1310 angegebenen Bedingungen das bei 104 bis 105° schmelzende Limonentetrabromid: $C^{10}H^{16}Br^{4}$. Gegen Halogenwasserstoff verhält sich das Citronenöl im wesentlichen wie das Limonen (s. S. 1294).

Anwendung. Das Citronenöl findet zu Parfümeriezwecken sowie zum Aromatisieren von Speisen, Zucker, Backwaren, Likören usw. Verwendung. Das Citronenöl werde in vollständig angefüllten Gefäßen, geschützt vor Licht, an einem kühlen Orte aufbewahrt.

Prüfung. Für die Beurteilung der Reinheit und des Wertes des Citronenöls ist außer dem Äußeren (vollkommene Klarheit, blaßgelbe Farbe), dem spez. Gew. 0,858 bei 15° und den Löslichkeitsverhältnissen, besonders der Geruch und der Geschmack von Wichtigkeit. Das Citronenöl wird besonders mit destilliertem Citronenöl, Apfelsinenschalenöl, auch wohl mit Terpentinöl verfälscht. Eine derartige Verfälschung ist meist nur durch Vergleich des Geruchs und Geschmacks (siehe S. 1286) mit dem eines notorisch echten, gleichaltrigen Citronenöls derselben Provenienz zu ermitteln. Messina-, Palermo- und Nizza-Citronenöl zeigen kleine Verschiedenheiten. Ein mit Terpentinöl versetztes Citronenöl zeigt ein etwas höheres spez. Gew. und unter Umständen auch ein von dem echten Öl verschiedenes Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl. Ein Vergleich mit notorisch echtem Citronenöl dürfte auch bezüglich des Rotationsvermögens den sichersten Anhalt bieten: bei 20° kaum unter + 60° im 100 mm-Rohr. Bei der Destillation von echtem, terpentinölfreiem Citronenöl gehen, da dasselbe das bei 155° siedende Pinen nur in sehr kleiner Quantität enthält (Schimmel & Co.), unter 170° nur sehr geringe Mengen über. Destilliert man von 25 ccm Citronenöl die Hälfte ab, so soll das Drehungsvermögen des Destillats größer sein als das des ursprünglichen Öls und als das des Destillationsrückstandes. Bei Terpentinölgehalt wird das Destillat ein schwächeres Drehungsvermögen besitzen (Soldaini, Berté).

Der beim Verdampfen des Citronenöls auf dem Wasserbade und darauffolgendem Trocknen bei 100° bis zur Gewichtskonstanz verbleibende Rückstand schwankt bei dem reinen Citronenöl zwischen 2,5 und 3,5 Proz.

Beim Zusammenbringen mit gepulvertem Jod fulminiert echtes gepreßtes Citronenöl mit Lebhaftigkeit, während das destillierte Citronenöl bei gewöhnlicher Temperatur kaum eine Reaktion zeigt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das gepreßte Citronenöl sofort rotbraun, wogegen das destillierte Öl unter den gleichen Bedingungen in weit geringerem Maße eine Färbung erleidet.

Citralbestimmung. Einfache und zugleich genaue Bestimmungsmethoden des nur 4,5 bis 7,5 Proz. betragenden Citralgehalts im Citronenöl fehlen. Außerdem würde eine solche Bestimmung für die Beurteilung der

Qualität des Citronenöls allein nicht maßgebend sein, da demselben Citral anderer Provenienz zugesetzt sein könnte. Annähernd läßt sich die Citralbestimmung ähnlich der des Zimtaldehyds im Zimtöl (s. S. 1209) ausführen. 10 ccm Citronenöl sind zu diesem Zwecke mit 50 ccm Natriumbisulfitlösung von 30 Proz. ½ Stunde lang, unter häufigem Umschütteln, auf 60° zu erwärmen und ist dann nach dem Erkalten das Gemisch zur Ausscheidung der übrigen Citronenölbestandteile mit Wasser zu verdünnen (Kremers, Brandel).

Künstliches Citronenöl wird von Heine & Co. dargestellt, indem man einem, dem natürlichen Citronenöl entsprechenden Gemisch von Limonen, Phellandren, Citral, Citronellal, Geraniol, Geranylacetat, Linalool und Linalylacetat, oder einem Gemisch dieser Verbindungen, unter Weglassung von Limonen und Phellandren, normalen Octylaldehyd oder Nonylaldehyd bzw. ein Gemisch beider Aldehyde zusetzt.

Citronenblätteröl. Das ätherische Öl der Blätter und der Zweigspitzen von *Citrus Limonum Risso* besitzt nach G. Litterer ein spez. Gew. von 0,8824 bei 15° und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +21^0$. Dasselbe enthielt 24 Proz. Citral, 11,2 Proz. Geraniol und 10,5 Proz. Ester: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$. Außerdem wurde das Vorhandensein von Limonen und Linalool konstatiert.

Cedroöl. Das echte, durch Pressen der Fruchtschale der Citronatcitrone, *Citrus medica Risso*, gewonnene Öl ist in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften dem Citronenöl sehr ähnlich. Das Cedroöl des Handels besteht häufig nur aus einem Gemisch von Citronenöl und anderen Ölen.

Limetteöl, *Oleum Limettae.* a) Westindisches. Das aus den frischen Fruchtschalen von *Citrus medica var. acida*, entsprechend dem Citronenöl, in Westindien (Montserrat) dargestellte ätherische Öl besitzt bei 15° meist ein spez. Gew. von 0,880 bis 0,884. Von dem echten Citronenöl unterscheidet es sich ferner durch den Geruch und sein schwächeres Drehungsvermögen nach rechts: + 32 bis 37° im 100 mm-Rohr. Der wichtigste Bestandteil desselben ist das Citral: $C^{10}H^{16}O$. Nach Burgess enthält das Limetteöl auch Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$, α-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Bisabolen: $C^{15}H^{24}$.

b) Italienisches. Das aus den frischen Früchten von *Citrus Limetta Risso* in geringem Umfange durch Pressung dargestellte Öl ist von bräunlichgelber Farbe und bergamottartigem Geruch. Das spez. Gew. beträgt bei 15° 0,872. Bei 15° lenkt es im 100 mm-Rohr den polarisierten Lichtstrahl um 58° nach rechts ab. Es besteht zu zwei Drittel aus Terpenen, welche unter 186° sieden. Durch wiederholte fraktionierte Destillation läßt sich aus diesem Anteil das bei 175° siedende Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, isolieren. Der über 186° siedende Teil des Öls, welcher Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, enthält (Gildemeister), verbleibt in der Retorte als ein harziger Sirup, aus dem sich nach langer Zeit hellgelbe, bei 147,5° schmelzende Nadeln von Limettin: $C^{11}H^{10}O^4$, ausscheiden (Tilden). Das Limettin dürfte identisch mit dem Citropten (siehe S. 1318) sein.

Das durch Destillation gewonnene Limetteöl besitzt nur ein spez. Gew. von 0,867 bis 0,868 bei 15°. Es siedet zwischen 175 und 220°.

Das Limetteblätteröl enthält nach Watts ein inaktives, bei 176 bis 177° siedendes Terpen (Dipenten?) sowie Methyl-Nonylketon.

Bergamottöl.

Oleum Bergamottae.

Das als Bergamottöl bezeichnete ätherische Öl ist in der Fruchtschale von *Citrus Bergamia Risso*, einer Varietät von *Citrus vulgaris*, enthalten. Es wird daraus in Reggio und in der Umgegend von Palermo durch Auspressen der Schalen oder durch mechanisches Zerreißen der an der Oberfläche derselben befindlichen Öldrüsen gewonnen. Siehe Citronenöl. 100 Früchte geben 70 bis 90 g Öl.

Das Bergamottöl ist ein dünnflüssiges, durch einen geringen Gehalt an Chlorophyll grünlichgelb bis grün gefärbtes Öl von sehr angenehmem Geruch und bitterlich-aromatischem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt bei 15^0 zwischen 0,883 und 0,886. Im frisch bereiteten Zustande besitzt es neutrale Reaktion; nach längerer Aufbewahrung reagiert es jedoch infolge eines geringen Gehalts an Essigsäure schwach sauer. Der polarisierte Lichtstrahl wird durch das Bergamottöl nach rechts abgelenkt: bei 20^0 + 9 bis 20^0 im 100 mm-Rohr. In Alkohol löst es sich reichlicher als die große Mehrzahl der ätherischen Öle der Aurantiaceen. Sowohl mit absolutem Alkohol als auch mit Alkohol von 90 bis 91 Proz. mischt es sich in jedem Mengenverhältnis. In Wasser ist es nur wenig löslich.

Das Bergamottöl besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von 40 Proz. Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, 10 Proz. Dipenten: $C^{10}H^{16}$, 40 Proz. Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, mit etwas Links-Linalool: $C^{10}H^{18}O$, Bisabolen: $C^{15}H^{24}$, Bergaptin und Bergapten: $C^{12}H^8O^4$ (Wallach, Semmler, Tiemann, Bertram, Walbaum u. a.).

Da das leicht zersetzbare Linaloolacetat den Hauptträger des Wohlgeruchs des Bergamottöls bildet, so erleidet auch letzteres bei der direkten Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Veränderung.

Bei längerer Aufbewahrung scheidet sich aus dem Bergamottöl ein schmierig-gelblicher Absatz aus, aus welchem durch Waschen mit Petroleumäther und Umkristallisieren des hierbei verbleibenden Rückstandes aus Alkohol von 90 Proz. farblose, sublimierbare, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose Kristalle von Bergamottölstearopten (Bergapten, Bergamottcampher) erhalten werden können. Die Zusammensetzung dieser bei 188^0 schmelzenden Kristalle entspricht der Formel $C^{12}H^8O^4$.

Das Bergapten ist das Lacton der im freien Zustande nicht bekannten einbasischen und zweiatomigen Bergaptensäure: $C^{12}H^{10}O^5$. Durch Erhitzen mit Jodmethyl und Kalihydrat in methylalkoholischer Lösung geht das Bergapten in Methyl-Bergaptensäure: $C^{12}H^9(CH^3)O^5$, Schmelzp. 138^0, und in Methyl-Bergaptensäure-Methyläther: $C^{14}H^{14}O^5$, Schmelzp. 52^0, über. Das Bergapten scheint ein Derivat eines vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins zu sein. Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht es in Phloroglucin über (Pomeranz).

Außer Bergapten enthalten die Ausscheidungen und Destillationsrückstände des Bergamottöls noch eine weitere, als Bergaptin bezeichnete, kristallisierbare Verbindung. Dieselbe schmilzt bei $59{,}5^0$ und kristallisiert aus Petroleumäther in geruchlosen Blättchen, aus Äther in würfelähnlichen Platten. Das Bergaptin, welches auch eine cumarinähnliche Verbindung zu sein scheint, ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform (v. Soden, Rojahn).

Anwendung. Das Bergamottöl findet nur sehr selten eine arzneiliche Anwendung, um so ausgedehnter ist jedoch sein Gebrauch zu kosmetischen Zwecken.

Prüfung. Das Bergamottöl wird nicht selten mit Citronenöl, Pomeranzenschalen- und Apfelsinenschalenöl, sowie den Ölen anderer Aurantiaceenfrüchte, auch wohl mit Terpentinöl, verfälscht. Derartige Zusätze vermindern bei einigermaßen beträchtlicher Menge den Wohlgeruch, vermindern die Löslichkeit in Alkohol, ändern das spez. Gew.: nicht unter 0,882 bei 15°; und auch das Drehungsvermögen: nicht über + 20° im 100 mm-Rohr.

Das zu prüfende Öl sei klar, dünnflüssig, von neutraler oder doch nur von schwach saurer (einer Säurezahl von 1,5 bis 3,5 entsprechend, s. S. 682) Reaktion und von gelblichgrüner oder grüner Farbe. Zehn Tropfen desselben mit einem Tropfen Alkohol von 90 Proz. versetzt, liefern eine vollkommen klare Mischung; dieselbe werde auch nicht getrübt durch weiteren tropfenweisen Alkoholzusatz. An Alkohol von 80 Proz. erfordert bei 20° 1 Vol. Bergamottöl meist $1\frac{1}{2}$ bis 2 Vol. zur Lösung, jedoch gibt es auch notorisch echte Öle, welche 5 und mehr Volumen zur Lösung bedürfen.

Über die Prüfung des Geruchs und über die Prüfung im allgemeinen s. S. 1285 u. f., über den Nachweis des Kupfers siehe unter *Oleum Cajeputi*. Der Verdampfungsrückstand (s. S. 1318) des Bergamottöls beträgt 4 bis 5 Proz.

Da gutes Bergamottöl etwa 40 Proz. Linaloolacetat enthält, so läßt sich zur Beurteilung desselben auch die Verseifungszahl (s. S. 683) verwerten. Letztere betrage nicht weniger als 108, entsprechend einem Gehalt von 37,8 Proz. $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$. Man wende zu dieser Bestimmung etwa 2 g Bergamottöl an.

Pomeranzenschalenöl.

Oleum Aurantii amari, *Oleum corticis Aurantii.*

Das Pomeranzenschalenöl wird ähnlich wie das Citronen- und das Bergamottöl durch Auspressen der Fruchtschalen des bitterfrüchtigen Pomeranzenbaums, *Citrus vulgaris* oder *C. Bigaradia*, in einer Menge von 2 bis 3 Proz. gewonnen. Am geschätztesten ist das in Frankreich unter dem Namen „*Essence de Bigarade*“ gewonnene Öl. Von geringerem Wert ist das aus den frischen oder getrockneten Pomeranzenschalen durch Destillation mit Wasserdämpfen dargestellte ätherische Öl.

Das Pomeranzenschalenöl bildet ein gelblichgrünliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,854 bis 0,857. Es löst sich in etwa 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. Das Pomeranzenschalenöl besteht im wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° siedenden Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Hesperiden). Auch kleine Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, Citronellal: $C^{10}H^{18}O$, und eines bei 56 bis 57° schmelzenden, nach Orangen riechenden Esters sind in dem Pomeranzenschalenöl enthalten (Wallach, Semmler, Flatau, Labbé).

Das Pomeranzenschalenöl dient besonders zur Herstellung von Likören und als Zusatz zu Parfümerien. Der Wert desselben wird im wesentlichen nach dem Geruch und dem Geschmack bemessen. Im 100 mm-Rohr lenke es bei 20° den polarisierten Lichtstrahl mindestens um + 90° ab. Der Trockenrückstand (s. S. 1318) betrage nicht mehr als 3 bis 5 Proz.

Apfelsinenschalenöl, *Oleum Aurantiorum dulcium*, *Oleum Portugal*, wird entsprechend dem Pomeranzenschalenöl aus den Schalen der Apfelsinen, der Früchte von *Citrus Aurantium Risso*, dargestellt. Es ist ein blaßgelbes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes Liquidum von apfelsinenartigem Geruch und brennendem, nicht bitterem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,848 bis 0,853. Es löst sich in etwa 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. Das

Apfelsinenöl besteht ebenfalls im wesentlichen aus dem bei 175 bis 178° siedenden Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Hesperiden), geringen Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, und harzartigen Substanzen (Wallach, Semmler). Ferner enthält dasselbe auch kleine Mengen von Decylaldehyd: $C^9H^{19}—CH:O$, Nonylalkohol: $C^9H^{19}.OH$, Caprylsäureäther, Rechts-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ und Rechts-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Schimmel & Co.). Nach Flatau und Labbé enthält das Apfelsinenschalenöl auch etwas Citronellal: $C^{10}H^{18}O$, und 1 Proz. eines bei 56 bis 57° schmelzenden, nach Orangen riechenden Esters. Es dient zu den gleichen Zwecken wie das Pomeranzenöl. Im 100 mm-Rohr lenke es bei 20° den polarisierten Lichtstrahl mindestens um + 95° ab. Der Trockenrückstand (s. S. 1318) betrage nicht mehr als 2 bis 4 Proz.

Das ätherische Öl der Zweige von *Citrus Aurantium Risso* ist von gelber Farbe. Es besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,8602; rechtsdrehend $[\alpha]_D = + 56°$. Dasselbe enthält 4 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, 12,7 Proz. Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und 4,1 Proz. Ester: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$. An Terpenen enthält es Rechts-Camphen: $C^{10}H^{16}$, und Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Roure-Bertrand Fils).

Mandarinenöl, *Oleum Mandarinae*, aus den frischen Fruchtschalen der Früchte von *Citrus Bigaradia sinensis* oder *C. madurensis*, entsprechend dem Citronenöl dargestellt, ähnelt dem Apfelsinenschalenöl und Citronenöl, zeigt jedoch infolge eines Gehalts von etwa 1 Proz. Methylanthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4\begin{cases}NH.CH^3\\CO.OCH^3\end{cases}$, Schmelzp. 19° (Walbaum), eine schwach bläuliche Fluoreszenz, namentlich in alkoholischer Lösung. Es setzt sich im wesentlichen aus Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, und wenig Citral: $C^{10}H^{16}O$, zusammen. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,854 bis 0,860; im 100 mm-Rohr lenkt es bei 20° den polarisierten Lichtstrahl um + 65 bis + 75° ab (Schimmel & Co.). 100 Mandarinenfrüchte liefern 40 g Öl.

Pomeranzenblütenöl.

Orangenblütenöl, Neroliöl, *Oleum florum Aurantii, Oleum Neroli.*

Die frischen Blüten von *Citrus vulgaris* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,1 Proz. eines überaus wohlriechenden Öles — *Oleum Neroli genuinum, Neroli pétales* —. Die Blüten von *Citrus Aurantium* oder *C. Bigaradia* und verwandten Arten liefern ein sehr ähnliches Öl — *Neroli Bigarade* —. Wegen seines hohen Preises kommt das Neroliöl häufig vermischt mit der sogenannten *Essence de petit grain* (s. unten), auch wohl mit Bergamottöl, Pomeranzenschalenöl usw. im Handel vor. Die Darstellung des Neroliöls geschieht besonders in Grasse, Cannes und Nizza, und zwar von Anfang Mai bis Anfang Juni. Das frisch bereitete Neroliöl ist ein farbloses, bei der Aufbewahrung gelb, rötlichgelb oder bräunlich werdendes, dünnflüssiges, schwach rechtsdrehendes Liquidum ($[\alpha]_D = + 2,42$ bis $4,66°$) von sehr angenehmem Orangenblütengeruch und gewürzhaftem, etwas bitterem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,870 bis 0,875. Es löst sich in 1 bis 2 Tln. Alkohol von 90 Proz.; ein weiterer Alkoholzusatz verursacht infolge einer Ausscheidung von Stearopten eine Trübung. Unterschichtet man das echte Neroliöl mit gleichviel Weingeist und neigt das Glas langsam hin und her, so zeigt es schön violette Fluoreszenz. Letztere wird durch eine kleine Menge (etwa 0,6 Proz.) Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$, bedingt (Walbaum, Erdmann). Dieser Äther schmilzt bei 25° und hat ein spez. Gew. von 1,168. In starker Verdünnung zeigt er den Geruch der Orangen-

blüten. Beim Schütteln mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung zeigt das Neroliöl eine Rotfärbung. Das Neroliöl besteht sonst im wesentlichen aus einem Gemisch von etwa 35 Proz. Terpenen $C^{10}H^{16}$: Links-Pinen, Links-Camphen, Dipenten, Limonen; mit etwa 47 Proz. Terpenalkoholen: $C^{10}H^{17}.OH$, und deren Acetaten: Links-Linalool, Rechts-α-Terpineol, Geraniol, Nerol; etwa 6 Proz. Neridol: $C^{15}H^{25}\cdot OH$, einem rechtsdrehenden, bei 276 bis 277° siedenden Sesquiterpenalkohol vom spez. Gew. 0,880; und 0,1 Proz. Indol: C^8H^7N. Auch kleine Mengen von Decylaldehyd: $C^9H^{19}—CH:O$, Phenyläthylalkohol: $C^6H^5—C^2H^4.OH$, Jasmon: $C^{11}H^{16}O$, sowie Ester der Phenylessigsäure: $C^6H^5—CH^2—CO.OH$, Benzoësäure: $C^6H^5—CO.OH$, und Palmitinsäure: $C^{15}H^{31}—CO.OH$, sind in dem Neroliöl beobachtet worden (Tiemann, Semmler, Hesse, Zeitschel, v. Soden, Schimmel & Co.). Außerdem enthält es noch etwa 1 Proz. eines geruchlosen, farblosen, in Alkohol schwer löslichen, bei 55° schmelzenden paraffinähnlichen Stearoptens — Nerolicampher, *Aurade* —, welches nach der Formel $C^{27}H^{54}$ zusammengesetzt zu sein scheint (Boullay, Flückiger, Hanbury). Über das Jasmon s. Jasminöl.

Das Neroliöl dient besonders zur Herstellung von Parfümen. Der Wert desselben wird nach dem Geruch bemessen. Es löse sich in 1 bis 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. Da der Estergehalt des echten Neroliöls 15 Proz. nicht übersteigt, so ist die Bestimmung der Verseifungszahl (s. S. 683) für Beurteilung der Reinheit von Wert. Letztere übersteige 45 nicht. Dieselbe beträgt für Bergamottöl 108, für Petitgrainöl 150 bis 200. Auch das spez. Gew. 0,870 bis 0,875 und das geringe Drehungsvermögen: + 2,4 bis 4,6°, kommen für die Prüfung in Betracht.

Das bei der Darstellung des Neroliöls als Nebenprodukt resultierende Orangenblütenwasser, *Aqua florum Aurantii*, bildet ebenfalls Handelsartikel. Dasselbe dient meist zu kosmetischen, seltener zu arzneilichen Zwecken. Es besitze den charakteristischen angenehmen Orangenblütengeruch, zeige schwach bitterlichen Geschmack, sei nicht schleimig, zeige neutrale oder doch nur sehr schwach saure Reaktion und sei frei von Metallen. Auf Zusatz von Salpetersäure nimmt das echte Orangenblütenwasser eine rote Färbung an. Das Orangenblütenwasser enthält dieselben Bestandteile wie das Neroliöl, jedoch in anderem prozentischen Verhältnis. Von den Terpenalkoholen, dem Phenyläthylalkohol und dem Anthranilsäure-Methyläther sind relativ beträchtlichere Mengen darin enthalten.

Über das Nerolin, β-Naphtolmethyläther: $C^{10}H^7.OCH^3$, siehe S. 1243.

Petitgrainöl, *Essence de petit grain*, wird durch Destillation der Zweige, Blätter und unreifen Früchte von *Citrus vulgaris* und *C. Bigaradia* mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein dem Bergamottöl ähnliches Öl von 0,887 bis 0,890 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe ist schwach rechts-, bisweilen auch schwach linksdrehend. Es enthält bis 70 Proz. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, gemischt mit Limonen: $C^{10}H^{16}$, Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, und sauerstoffhaltigen Verbindungen (Tiemann, Semmler). Nach Passy u. a. enthält das Petitgrainöl auch Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, nach v. Soden und Zeitschel auch Nerol: $C^{10}H^{17}.OH$. In einem aus Paraguay stammenden Petitgrainöl beobachteten Walbaum und Hüthig kleine Mengen von Pinen, Camphen und Dipenten sowie von Furfurol: $C^5H^4O^2$, Pyrrolderivaten und Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$. Das Petitgrainöl löst sich meist in 2 Tln. Alkohol von 80 Proz.

Rosmarinöl.

Oleum Rosmarini, Oleum Rorismarini, Oleum Anthos.

Das Rosmarinöl wird in den südlichen Teilen Europas durch Destillation der frischen Blätter und Blüten von *Rosmarinus officinalis* dargestellt. Die Ausbeute daran beträgt etwa 1,4 Proz. Es bildet ein farbloses oder grünlichgelbes, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, campherartigem Geruch und gewürzhaftem, bitterem Geschmack. Das französische Rosmarinöl besitzt einen feineren Geruch als das dalmatinische. Im frisch bereiteten Zustande reagiert es neutral, wogegen älteres Öl gewöhnlich schwach saure Reaktion besitzt. Sein spez. Gew. schwankt bei 15^0 zwischen 0,900 und 0,910. Der polarisierte Lichtstrahl wird von dem Rosmarinöl meist schwach nach rechts abgelenkt. Mit Alkohol von 90 Proz. mischt es sich in jedem Verhältnis. Auch mit einem gleichen Volum Schwefelkohlenstoff liefert es eine klare Lösung; ein weiterer Zusatz verursacht eine Trübung. Den leicht flüchtigen Anteil des Rosmarinöls bildet nach Gildemeister und Stephan ein Gemisch aus +- und —-Pinen: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 156 bis 158^0), sowie Camphen: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 160 bis 162^0). Die zwischen 176 und 182^0 siedenden Fraktionen des Rosmarinöls bestehen nach E. Weber im wesentlichen aus Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort). Aus dem zwischen 190 und 220^0 übergehenden, rechtsdrehenden Anteile des Öls scheidet sich in der Kälte ein Stearopten, Rosmarincampher, ab, welches aus einem Gemenge von Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, die zum Teil als Essigsäureester in dem Rosmarinöl enthalten sind, besteht (Lallemand, Montgolfier, Bruylants u. a.). Besonders reich an Stearopten ist das spanische Rosmarinöl, welches schon bei starker Abkühlung dasselbe zum Teil ausscheidet. Jod löst sich in dem Rosmarinöl ohne Verpuffung; erst bei reichlichem Jodzusatz findet eine sehr schwache Entwickelung von Dämpfen statt.

Das Rosmarinöl findet als äußerliches Arzneimittel, als Denaturierungsmittel, sowie zu kosmetischen Zwecken Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Rosmarinöls ergibt sich durch den Geruch, das spez. Gew., das schwache Drehungsvermögen: $[\alpha]_D = +0{,}5$ bis 15^0, sowie durch das Verhalten gegen Alkohol von 90 Proz., gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Jod (s. oben). Es löse sich in 10 Tln. Alkohol von 80 Vol.-Proz. klar auf. Zur Verfälschung des Rosmarinöls dient bisweilen das Terpentinöl und das Campheröl.

Lavendelöl.

Oleum Lavandulae.

Das teuerste Lavendelöl wird in England durch Destillation der kultivierten frischen Blüten von *Lavandula vera* mit Wasserdämpfen gewonnen. Ein billigeres, von vielen Seiten wegen seines hohen Gehalts an Linaloolacetat jedoch höher geschätztes Öl wird in viel größerem Umfange in Frankreich und Piemont aus dem gleichen, meist aber wildwachsenden Material bereitet. Geringere Sorten Öl werden durch Destillation der blühenden Zweigspitzen oder der gesamten Pflanze erhalten. Die Ausbeute an Lavendelöl beträgt aus den getrockneten Blüten 1,5 bis 2 Proz., aus trockenen deutschen Blüten 2,9 Proz. Das Lavendelöl bildet ein farbloses oder schwach gelbliches, linksdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = -3$ bis -9^0, von angenehmem, eigenartigem Geruch und brennend gewürzhaftem, bitterlichem Geschmack. Gewöhnlich besitzt es infolge eines geringen Gehalts an Essigsäure schwach saure Reaktion. Letztere Säure tritt, wie es scheint, neben Propionsäure, Buttersäure

und Valeriansäure, auch bei der Destillation der Lavendelblüten auf, vermutlich infolge einer Zersetzung zusammengesetzter, in dem Lavendelöl enthaltener Äther. Das spez. Gew. desselben beträgt 0,885 bis 0,895. Mit Alkohol von 90 Proz. ist es in jedem Mengenverhältnis mischbar.

Die Zusammensetzung des Lavendelöls ist je nach dem Ursprung und der Pflanzenspezies eine verschiedene. Das französische Lavendelöl enthält neben Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, 30 bis 55 Proz. Links-Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, Links-Linaloolbutyrat: $C^{10}H^{17}.OC^{4}H^{7}O$, Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, sowie geringe Mengen von Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. dort), Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Rechts-Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, Links-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Isoamylalkohol: $C^{5}H^{11}.OH$, Äthyl-Amylketon: $C^{2}H^{5}—CO—C^{5}H^{11}$, und Cumarin: $C^{9}H^{6}O^{2}$ (Bertram, Walbaum, Schimmel & Co.). Das englische Lavendelöl enthält nur 5 bis 10 Proz. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$, neben beträchtlichen Mengen von Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Tiemann, Semmler, Schimmel & Co.). Letztere Verbindung ist auch in dem ätherischen Öl der Blüten von *Lavandula dentata* (spez. Gew. 0,926) und von *L. Stöchas* (spez. Gew. 0,942 bis 0,962) enthalten. Das Öl von *Lavandula Stöchas* enthält auch beträchtliche Mengen von Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und von Rechts-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$. In dem spanischen Lavendelöl (spez. Gew. 0,916 bei 15°) sollen reichliche Mengen eines Gemisches aus Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und eines anscheinend mit dem Laurineencampher identischen Stearoptens: $C^{10}H^{16}O$ (Lavendelcampher), enthalten sein.

Das Lavendelöl dient wegen seines angenehmen Geruches besonders zu kosmetischen Zwecken. Im Verein mit Rosmarinöl dient es auch zur Parfümierung des denaturierten Spiritus.

Prüfung. Zur Verfälschung des Lavendelöls dient besonders das Spiköl und das Terpentinöl. Ersteres gibt sich durch den wenig angenehmen Geruch und die niedrige Verseifungszahl, letzteres durch die geringe Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. und den Einfluß auf das Drehungsvermögen (s. oben), sowie den Umstand zu erkennen, daß bei der Destillation größere Mengen zwischen 160 und 170° übergehen, was bei echtem französischem Lavendelöl nicht der Fall ist. Über die Prüfung im allgemeinen siehe S. 1285 u. f. Das Lavendelöl löse sich in 3 Tln. Alkohol von 70 Vol.-Proz. klar oder bis auf eine geringe Trübung auf. Der Gehalt an Linalooläthern betrage wenigstens 30 Proz.; die Verseifungszahl (s. S. 683) betrage daher nicht weniger als 86. Da der Gehalt an Linaloolacetat sich in dem guten Lavendelöl zwischen 30 und 45 Proz.: Verseifungszahl 130, bewegt, das von Schimmel & Co. in Barrême (Frankreich) selbst dargestellte sogar 55,1 Proz.: Verseifungszahl 157,6, davon enthält, so dürften jene Werte (30 bzw. 86) als sehr niedrige anzusehen sein.

Das Lavendelöl ist sorgfältig geschützt vor Luft und Licht aufzubewahren, da es anderenfalls leicht an Wohlgeruch verliert.

Spiköl. *Oleum Spicae.* Das in Südfrankreich durch Destillation von *Lavandula spica* gewonnene ätherische Öl hat im Geruch eine gewisse Ähnlichkeit mit den geringeren Sorten des Lavendelöls. Es ist ein farbloses oder grünlichgelbes, schwach rechtsdrehendes: $[\alpha]_D$ bis $+ 3°$, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,905 bis 0,920. Mit Alkohol von 90 Proz. ist es in jedem Mengenverhältnis mischbar. In seiner chemischen Zusammensetzung ähnelt es dem Lavendelöl, es enthält jedoch größere Mengen von niedriger siedenden rechtsdrehenden Terpenen (Pinen, Camphen) sowie 30 bis 40 Proz. Alkohole der Formel $C^{10}H^{17}.OH$, —-Linalool, Borneol, Geraniol, Terpineol (?) und

Cineol. Zusammengesetzte Äther, z. B. Linaloolacetat, sind nur in geringer Menge in dem Spiköl enthalten; die Verseifungszahl beträgt daher nur etwa 15 (Kane, Lallemand, Bouchardat, Schimmel & Co.).

Das Spiköl wird in der Tierarzneikunde, sowie zu technischen Zwecken (z. B. in der Porzellanmalerei) angewendet.

Cubebenöl. *Oleum Cubebarum.* Die Früchte von *Piper Cubebarum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 14 Proz. eines farblosen oder blaßgrünlich gefärbten, dickflüssigen Öls. Dasselbe dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Sein spez. Gew. beträgt bei 15^0 je nach dem Alter der zur Darstellung verwendeten Cubeben oder dem Alter des Öls 0,915 bzw. 0,929. Es riecht angenehm aromatisch nach Cubeben und hat einen brennenden, gewürzhaften, campherartigen, aber nicht bitteren Geschmack. An Alkohol von 90 Proz. bedarf es 27 Tle. zur Lösung. Das Cubebenöl besteht der Hauptmenge nach aus Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$.

Das Öl frischer Cubeben läßt sich durch direkte Destillation oder auch durch Destillation mit Wasserdämpfen zerlegen in einen unter 210^0 siedenden Anteil (Dipenten: $C^{10}H^{16}$) und einen gegen 280^0 siedenden Teil vom spez. Gew. 0,937 (Cadinen: $C^{15}H^{24}$) (Wallach). In dem Maße, wie die Cubeben älter werden, verschwindet jenes niedrig siedende Öl und verwandelt sich in ein spezifisch schwereres, entsprechend höher siedendes Produkt, welches sich dann durch Fraktionierung kaum mehr in jene beiden Bestandteile zerlegen läßt, da der Siedepunkt desselben ganz allmählich von 160 bis 280^0 steigt. Aus älterem Cubebenöl scheiden sich bei starker Abkühlung farblose, durchsichtige, bei 65^0 schmelzende Kristalle von Cubebencampher: $C^{15}H^{24} + H^2O$, ab. Durch Erhitzen auf 200 bis 250^0 im geschlossenen Rohr sowie durch längere Aufbewahrung über Schwefelsäure wird der Cubebencampher in Wasser und den Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ zerlegt (E. Schmidt u. a.)

Das Cubebenöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergibt sich durch die Dickflüssigkeit und durch das hohe spez. Gew.

Copaivabalsamöl. *Oleum balsami Copaivae.* Die Menge ätherischen Öls, welche im Copaivabalsam enthalten ist, schwankt zwischen 40 und 90 Proz. Die größte Ausbeute liefert der Parabalsam. Dasselbe wird daraus durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem rektifizierten Terpentinöl (s. S. 1306) gewonnen. Es bildet ein farbloses oder blaßgelbliches, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = -7$ bis -35^0, von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem aromatischem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,90 und 0,91. In reinem Äther und in Schwefelkohlenstoff löst sich das Copaivaöl in jedem Mengenverhältnis. An absolutem Alkohol erfordert es $2^1/_2$ bis 3 Tle., an Alkohol von 90 Proz. 25 Tle. zur vollständigen Lösung.

Das Copaivabalsamöl (sowohl das Öl aus Para- als auch aus Maracaibobalsam) besteht nach Wallach im wesentlichen aus dem zwischen 258 und 260^0 siedenden Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1297). Mit Chlorwasserstoff soll sich nach Levy das Copaivabalsamöl zu einem kristallisierbaren Hydrochlorid: $C^{15}H^{24} + 3\,HCl$, verbinden, welches durch Lösen in Alkohol und Versetzen der Lösung mit Äther in farblose, geruchlose, bei 77^0 schmelzende Prismen verwandelt werden kann. Einigen Copaivaölen scheint jedoch die Fähigkeit abzugehen, ein derartiges kristallisierbares Hydrochlorid, welches vielleicht identisch mit Bisabolen-Hydrochlorid (s. Myrrhenöl) ist, zu liefern. Mit Wasser läßt sich das Copaivaöl nicht zu einem Hydrat vereinigen.

Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das ätherische Öl des Para-Copaivabalsams nach Levy und Engländer, neben

anderen Produkten, etwa 1,5 Proz. unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure (s. S. 531).

Das Copaivabalsamöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Die Reinheit ergibt sich durch das verhältnismäßig hohe spez. Gew. und die geringe Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (s. oben).

Das aus dem Gurjunbalsam (s. dort) durch Destillation mit Wasserdämpfen bis zu 70 Proz. gewonnene ätherische Öl hat in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Copaivabalsamöl. Sein spez. Gew. schwankt bei 15^0 zwischen 0,915 und 0,925. Es besteht im wesentlichen aus einem stark linksdrehenden: $[\alpha]_D = -35$ bis 130^0, zwischen 250 und 260^0 siedenden Terpen: $C^{15}H^{24}$. Mit Chlorwasserstoff und mit Wasser geht das Öl des Gurjunbalsams keine kristallisierbaren Verbindungen ein. In Alkohol von 90 Proz. ist das Gurjunbalsamöl nicht vollständig löslich.

Der surinamensische Copaivabalsam von *Copaifera guianensis* liefert etwa 78 Proz. eines linksdrehenden ätherischen Öles, welches geringe Mengen von Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben anderen Sesquiterpenen und einem bei 115^0 schmelzenden Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{26}O$, enthält. Spez. Gew. 0,91. (Pool, van Itallie, Nieuwland.)

Afrikanisches Copaivabalsamöl, zu 46,5 Proz. aus afrikanischem Copaivabalsam erhältlich, ist ein farbloses, rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +22^0$, Öl vom spez. Gew. 0,920 bis 0,925 bei 15^0. Etwa 90 Proz. desselben destillieren zwischen 267 und 276^0 über. Chlorwasserstoff liefert in ätherischer Lösung ein in langen, bei $117{,}5^0$ schmelzenden Nadeln kristallisierendes Hydrochlorid, welches linksdrehend ist und durch Einwirkung von Natriumäthylat in Links-Cadinen übergeht (v. Soden, Schimmel & Co.).

Eucalyptusöl. *Oleum Eucalypti.* Das ätherische Öl von *Eucalyptus globulus, Oleum Eucalypti verum*, wird in Australien aus den Blättern dieses Baumes durch Destillieren mit Wasserdämpfen gewonnen (1,6 bis 3 Proz. der trockenen Blätter). Es bildet ein blaßgelbliches oder fast farbloses, dünnflüssiges, stark aromatisch, campherartig riechendes, schwach rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +1$ bis $+15^0$, Liquidum, welches sich an der Luft nach und nach bräunt und teilweise verharzt. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15^0 0,922. Es löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis, in Alkohol von 70 Proz. im Verhältnis von 1 : 3. Das Eucalyptusöl besteht zu drei Viertel aus einem bei 170 bis 180^0 siedenden Anteil, der im wesentlichen Cineol: $C^{10}H^{18}O$ [1]), Eucalyptol, enthält (Jahns). Sonst enthält dasselbe nach Wallach und Gildemeister eine geringe Menge von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eucalypten (Siedep. gegen 160^0), von hochsiedenden Terpenen, von einem bei 92^0 (12 mm Druck) siedenden, linksdrehenden Alkohol $C^{10}H^{15}.OH$, Pinocarveol, Spuren eines phenolartigen, durch alkoholische Eisenchloridlösung sich rotfärbenden Stoffes sowie geringe Mengen von Buttersäure-, Valeriansäure- und Capronsäurealdehyd. Das ätherische Öl von *Eucalyptus globulus* verpufft nicht mit Jod, Natrium färbt es, beim Stehen damit, gelblich. Das Eucalyptusöl findet als innerliches und äußerliches Arzneimittel Anwendung.

Das ätherische Öl von *Eucalyptus amygdalina, Oleum Eucalypti australe*, ist ein stark linksdrehendes: $[\alpha]_D = -27$ bis -70^0, Liquidum von 0,860 bis 0,880 spez. Gew. Dasselbe enthält nur kleine Mengen von Cineol (Eucalyptol), dagegen große Quantitäten von Terpenen, von 165 bis 180^0 siedend.

---

[1]) Über das Cineol und dessen Bestimmung s. Cajeputöl.

Unter letzteren findet sich das bei 170° siedende Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$ (Wallach, Gildemeister).

Das *Oleum Eucalypti australe* unterscheidet sich von dem aus *E. globulus* gewonnenen *Oleum Eucalypti verum* durch das Drehungsvermögen, das spez. Gew. und die Löslichkeit in Alkohol (*Oleum Eucalypt. austr.* erfordert 15 Tle. Alkohol von 90 Proz. zur Lösung). Das Öl von *E. amygdalina* verpufft mit Jod und wird durch Natrium rot gefärbt.

Die ätherischen Öle der zahlreichen Eucalyptusarten zeigen, wie bereits das Öl von *E. globulus* und *E. amygdalina* lehren, große Verschiedenheiten in ihrer Zusammensetzung. Durch einen hohen Gehalt an Cineol zeichnen sich aus die Öle von *E. globulus*, *E. polybractea* und *E. Bayleyana*. Durch den hohen Gehalt an Citronellal ist das Öl von *E. maculata var. citriodora*, durch den hohen Gehalt an Geraniol und Geraniolacetat das Öl von *E. Marcathuri*, durch den Gehalt an Citral und Limonen das Öl von *Backhausia citriodora* technisch von Bedeutung.

Das ätherische Öl der Blätter von *E. aggregata*[1]) (spez. Gew. 0,956) enthält Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und den Amyläther der bei 160° schmelzenden Eudesminsäure: $C^{13}H^{17}$—CO.OH; das von *E. Bayleyana* (spez. Gew. 0,940) enthält etwa 30 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. crebra* (spez. Gew. 0,9036) Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$, und wenig Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Haemastoma* (spez. Gew. 0,880 bis 0,890) enthält Cymol: $C^{10}H^{14}$, Menthon: $C^{10}H^{18}O$, Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$, und Sesquiterpene; das von *E. maculata* (spez. Gew. 0,90) und von *E. maculata var. citriodora* (spez. Gew. 0,87 bis 0,905) enthalten 80 bis 90 Proz. Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. Macarthuri* 10 Proz. Geraniol: $C^{10}H^{17}$.OH, und 60 bis 75 Proz. Geraniolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$; das von *E. microcorys* (spez. Gew. 0,900 bis 0,935) enthält 30 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. odorata* (spez. Gew. 0,900 bis 0,925) und von *E. oleosa* (spez. Gew. 0,905 bis 0,925) enthalten Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$; das von *E. polybractea* (spez. Gew. 0,920) enthält Cuminaldehyd: $C^{10}H^{12}O$, und 57 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. rostrata* (spez. Gew. 0,912 bis 0,924) enthält Valeriansäurealdehyd: $C^{5}H^{10}O$, und viel Cineol: $C^{10}H^{18}O$; das von *E. salubris* (spez. Gew. 0,902) enthält Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Aromadendal: $C^{9}H^{12}O$, einen bei 218 bis 219° siedenden, stark linksdrehenden Aldehyd, der bei der Oxydation Aromadendrinsäure: $C^{9}H^{12}O^{2}$, vom Schmelzp. 137,5° liefert; das von *E. Staigeriana* (spez. Gew. 0,880 bis 0,900) und von *Backhausia citriodora* (spez. Gew. 0,90) enthalten große Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, neben Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$; das von *E. piperata*, welches einen Geruch nach Pfefferminze besitzt (spez. Gew. 0,909), enthält Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und das bei 79 bis 80° schmelzende Eudesmol: $C^{10}H^{16}O$ (Baker, Smith); letztere Verbindung findet sich auch in dem Öl von *E. camphora*.

Muskatblütenöl.

Macisöl, *Oleum Macidis*.

Das Muskatblütenöl wird besonders in Ostindien, auf den Molukken und in China durch Destillation der frischen Muskatblüte, des Samenmantels der frischen Muskatnüsse (von *Myristica moschata*), mit Wasserdämpfen gewonnen.

---

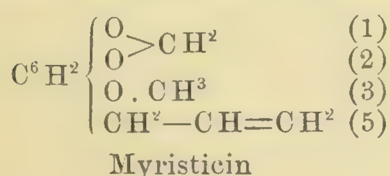
[1]) Diese und viele andere, die ätherischen Öle betreffenden Angaben sind den vortrefflichen Berichten der Fabrik ätherischer Öle von Schimmel & Co. (Gebr. Fritzsche) in Leipzig entnommen.

Die Ausbeute daran beträgt 10 bis 15 Proz. Das aus trockener Muskatblüte dargestellte ätherische Öl (4 bis 8 Proz.) besitzt einen weniger feinen Geruch als das aus frischem Material bereitete. Das Muskatblütenöl ist ein farbloses oder blaßgelbes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = +10$ bis $+20^0$, von angenehmem, der Muskatblüte ähnlichem Geruch und brennend gewürzhaftem Geschmack. Sein spez. Gew. ist 0,90 bis 0,93 bei 15^0. Es löst sich in 3 Tln. Alkohol von 90 Proz., sowie in einem gleichen Volumen Schwefelkohlenstoff; ein weiterer Zusatz von Schwefelkohlenstoff verursacht eine Trübung. Das Muskatblütenöl besteht zum Teil aus einem Gemisch von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen das bei 156 bis 160^0 siedende Macen aus einem Gemisch von +- und —-Pinen besteht, und der bei 175 bis 180^0 siedende Anteil identisch mit Dipenten ist (Wallach). Die sauerstoffhaltigen öligen Bestandteile des Muskatblütenöls enthalten 15 Proz. Myristicol: $C^{10}H^{18}O$, und 22 Proz. Myristicin: $C^{11}H^{12}O^3$, sowie geringe Mengen eines Phenols, welches mit Eisenchlorid eine grüne Farbe liefert.

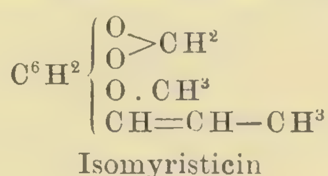
Das Myristicol ist ein öliges, bei 212 bis 218^0 siedendes Liquidum von 0,946 spez. Gew. Dasselbe besteht nach Power und Salway im wesentlichen aus Terpineol und anderen Terpenalkoholen $C^{10}H^{17}.OH$.

Das Myristicin: $C^{11}H^{12}O^3$, ist eine gelbliche, bei $149{,}5^0$ (15 mm Druck) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,1425 bei 19^0, welche bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in Isomyristicin verwandelt wird (H. Thoms). Letzteres bildet kleine, farblose bei 44 bis 45^0 schmelzende Prismen.

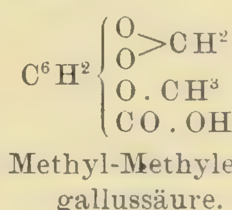
Bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Myristicin in Myristicinaldehyd: $C^9H^8O^4$ (weiße, bei 130^0 schmelzende Nadeln), und in Myristicinsäure: $C^9H^8O^5$, Methyl-Methylengallussäure (gelblichweiße, bei 208 bis 210^0 schmelzende Nadeln), über (Semmler).



Myristicin



Isomyristicin



Methyl-Methylengallussäure.

Das Myristicin findet sich auch im Muskatnußöl (s. unten) und im französischen Petersiliensamenöl (H. Thoms).

Beim längeren Stehen scheidet sich aus dem Macisöl Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$, in Form von weißen Blättchen ab.

Das Muskatblütenöl findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Muskatblütenöls ergibt sich durch das Äußere, den Geruch, das spez. Gew., sowie durch die Löslichkeitsverhältnisse desselben in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff (s. oben).

Muskatnußöl.

Oleum Myristicae aethereum, Oleum nucistae aethereum.

Das ätherische Öl der Muskatnuß, welches gewöhnlich durch Destillation der frischen Früchte gewonnen wird (Ausbeute 8 bis 15 Proz.), ist ein farbloses oder blaßgelbes, dünnflüssiges, rechtsdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = +14$ bis $+38^0$, von angenehm muskatnußartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,865 und 0,92. Dasselbe unterscheidet sich in qualitativer Beziehung nicht von dem Macisöl; quantitativ unterscheiden sich Muskatnußöl und Macisöl nur dadurch, daß ersteres mehr Terpene enthält als letzteres. Auch das Muskatnußöl ist in 3 Tln. Alkohol von 90 Proz. löslich. Das bei längerer Aufbewahrung aus

dem Muskatnußöl sich abscheidende Stearopten besteht aus Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^{2}$.

Nach Power und Salway besteht das aus Ceylon-Muskatnüssen dargestellte Öl (Ausbeute 6,94 Proz.) aus etwa 80 Proz. Rechts-Pinen und Rechts-Camphen: $C^{10}H^{16}$, 8 Proz. Dipenten: $C^{10}H^{16}$, 6 Proz. Rechts-Linalool: $C^{10}H^{18}O$, Rechts-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, i-Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, 0,6 Proz. Safrol: $C^{10}H^{10}O^{2}$, 4 Proz. Myristicin: $C^{11}H^{12}O^{3}$, 0,2 Proz. Eugenol und Isoeugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, 0,3 Proz. Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^{2}$, und kleinen Mengen einer bei 84,5° schmelzenden Säure $C^{12}H^{17}O—CO.OH$.

Das Muskatnußöl findet häufig an Stelle des Muskatblütenöls Verwendung; es werde wie dieses geprüft. Die *Pharm. germ. Ed. IV.* identifiziert das Muskatnußöl mit dem Macisöl. Das spez. Gew. desselben soll hiernach 0,890 bis 0,930 betragen. In 3 Tln. Alkohol von 90 Proz. soll es sich lösen.

Dostenöl, Origanumöl. *Oleum Origani vulgaris*, wird durch Destillation der frischen oder getrockneten, blühenden Pflanze (*Origanum vulgare*) mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 0,15 bis 0,4 Proz. des trockenen Krautes). Es ist ein farbloses oder blaßgelbliches, dünnflüssiges, linksdrehendes Öl von gewürzhaftem Geruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,872. Es löst sich in einem gleichen Volum Alkohol von 90 Proz. Das Dostenöl besteht im wesentlichen aus Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$, von denen ein großer Teil bei 160 bis 162° siedet. Außerdem enthält es sauerstoffhaltige, bis jetzt nicht näher bekannte Bestandteile und Spuren phenolartiger Stoffe, die durch Eisenchlorid zum Teil grün (Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$), zum Teil violett gefärbt werden (Kane, Jahns).

Als **Kretisches Dostenöl,** *Oleum Origani cretici* (Spanisch Hopfenöl), wird das ätherische Öl verschiedener in Kleinasien, Griechenland, Südfrankreich und Spanien wildwachsender Origanumarten, z. B. *Origanum hirtum*, *O. creticum*, in den Handel gebracht (Ausbeute 3,5 Proz.). Dasselbe bildet ein rötlichgelbes, neutrales, nicht sehr dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Öl von durchdringendem, gewürzhaftem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Das spez. Gew. des **Cyprischen Dostenöls** beträgt bei 15° 0,940 bis 0,980. Es löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Außer Terpenen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedep. 172 bis 176° und wenig Cymol: $C^{10}H^{14}$, enthält dasselbe große Mengen (60 bis 80 Proz.) von Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (E. Jahns). Nach Pickles enthält das Cyprische Dostenöl 2,5 Proz. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 164° siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$, Origanen, und 0,2 Proz. eines Phenols $C^{11}H^{16}O^{2}$, welches mit Eisenchlorid eine Purpurfärbung gibt. Das **Smyrnaer Dostenöl** ist von goldgelber Farbe. Sein spez. Gew. beträgt 0,915 bis 0,945. Dasselbe enthält, außer obigen Bestandteilen, —Linalool: $C^{10}H^{18}O$, Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$, Schmelzpunkt 86°, und eine geringe Menge eines mit Eisenchlorid sich violett färbenden Phenols (Gildemeister, Schimmel & Co.).

Sowohl das gewöhnliche, als auch das kretische Dostenöl finden eine beschränkte Anwendung als äußerliches Arzneimittel. Ihre Reinheit ergibt sich durch das Äußere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (s. oben).

Quendelöl, *Oleum Serpylli* (Feldpoleiöl, Feldthymianöl), wird durch Destillation des frischen oder getrockneten blühenden Krautes von *Thymus Serpyllum* mit Wasserdämpfen gewonnen (0,2 bis 0,5 Proz.). Es bildet ein farbloses oder gelblich gefärbtes, dünnflüssiges, linksdrehendes: $[\alpha]_D = -10$ bis $-20°$, Öl von angenehmem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,917

(Schimmel). In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Das Quendelöl besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen von verschiedenen Siedepunkten. Der Destillation unterworfen, fängt es gegen 180° an zu sieden, und steigt alsdann der Siedepunkt langsam bis auf 350°. Bei der Destillation tritt etwas Essigsäure und, wie es scheint, auch etwas Buttersäure auf. Außer einem durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenol enthält das Quendelöl noch etwa 1 Proz. eines Gemisches von Thymol und Carvacrol (Jahns). Der zwischen 175 und 180° siedende Teil des Quendelöls soll nach Febve im wesentlichen aus Cymol: $C^{10}H^{14}$, bestehen.

Das Quendelöl dient als äußerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergibt sich durch die äußere Beschaffenheit, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (s. oben).

Majoranöl, *Oleum Majoranae.* Das getrocknete, blühende Majorankraut (von *Origanum Majorana*) liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,8 Proz. eines hellgelben oder grünlichen, dünnflüssigen, rechtsdrehenden: $[\alpha]_D = +5$ bis $+18°$, ätherischen Öls von eigenartigem Geruch und brennendem, minzartigem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,895 bis 0,910. Es löst sich in 1 Tl. Alkohol von 90 Proz. Das Majoranöl enthält nach W. Biltz etwa 40 Proz. Terpene, besonders Terpinen: $C^{10}H^{16}$, sowie Rechts-α-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$. Nach Wallach findet sich darin auch Sabinen: $C^{10}H^{16}$, und Terpinenol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. S. 1296).

Die älteren Angaben von Beilstein, nach denen das Majoranöl bei längerem Stehen in der Kälte ein kristallisierbares Stearopten: $C^{14}H^{30}O^{5}$ (?), abscheidet, welches durch konzentrierte Schwefelsäure rot gefärbt wird, bedürfen der Bestätigung. Das gleiche gilt von den Angaben von Bruylants, nach denen das Majoranöl 5 Proz. eines rechtsdrehenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, 85 Proz. eines Gemisches aus Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 10 Proz. Harz enthalten soll.

Das Majoranöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äußerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergibt sich durch das Äußere, den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (s. oben).

Das **Ysopöl,** *Oleum Hyssopi*, durch Destillation des blühenden Krautes von *Hyssopus officinalis* erhalten, ist ein grünlichgelbes, dünnflüssiges, linksdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = -22°$, von eigenartigem Geruch und brennendem, campherartigem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,930 bis 0,940. Es löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Das Ysopöl enthält 11,3 Proz. Terpene vom Siedep. 164 bis 170°, unter denen sich beträchtliche Mengen von β-Pinen: $C^{10}H^{16}$, befinden. Den Hauptbestandteil (45 Proz.) bildet das thujon- und campherartig riechende, bei 211 bis 212° siedende Links-Pinocamphon: $C^{10}H^{16}O$, ein Keton, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Links-Pinonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, vom Schmelzp. 69 bis 70° liefert (s. S. 1291). Die entsprechende Rechts-Pinonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$, Schmelzp. 69 bis 70°, entsteht durch Oxydation von Rechts-Pinen ($[\alpha]_D = +46{,}7°$) mit $KMnO^4$ (Schimmel & Co.).

Calmusöl, *Oleum Calami.* Aus den getrockneten Wurzelstöcken des Calmus (*Acorus Calamus*) können durch Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis $2^1/_2$ Proz. eines ziemlich dickflüssigen, gelb bis braungelb gefärbten, rechtsdrehenden: $[\alpha]_D = +9$ bis $31°$, Öls von aromatischem Geruch und brennendem, gewürzhaftem Geschmack gewonnen werden. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,960 bis 0,970. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Wird dasselbe der Destillation unterworfen, so steigt der

Siedep. von 140° allmählich auf 280°. Aus dem zwischen 140 und 170° übergehenden Anteile lassen sich nach Kurbatow durch wiederholtes Fraktionieren 5 Proz. eines bei 158 bis 159° siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, isolieren, welches sich mit Chlorwasserstoff zu einem kristallinischen, gegen 65° schmelzenden Chlorhydrat verbindet. Aus den höher siedenden Anteilen des Calmusöls isolierten H. Thoms und R. Beckstroem Normal-Heptylsäure: $C^7H^{14}O^2$, Essigsäure und Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, letztere in esterartiger Verbindung, sowie kleine Mengen von Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und von einer nach Calmus riechenden Flüssigkeit, die sich an der Luft zu Asaronaldehyd: $C^{10}H^{12}O^4$, oxydierte. Ferner wurden beobachtet: ein rechtsdrehender und ein linksdrehender Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{22}$, sowie größere Mengen von Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$, und von Calmuscampher, Calameon: $C^{15}H^{26}O^2$.

Das Calameon: $C^{15}H^{26}O^2$, bildet glänzende, bei 168° schmelzende, sublimierbare Kristalle, die sich in Eisessig, Chloroform und Alkohol (1 : 22), etwas weniger in Äther lösen. Linksdrehend. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung geht es in Calameonsäure: $C^{15}H^{24}O^4 + H^2O$, über; glänzende, bei 159° schmelzende Prismen. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (10 Proz.) verwandelt sich das Calameon in Calamen: $C^{15}H^{22}$, vom Siedep. 144° (bei 15,5 mm Druck) und vom spez. Gew. 0,9324 bei 23°. Linksdrehend.

Das aus den frischen, grünen Teilen der Calmuspflanze gewonnene ätherische Öl ist dem des Rhizoms ähnlich. Japanisches Calmusöl besitzt ein spez. Gew. von 0,992, javanisches Calmusöl sogar von 1,060.

Das Calmusöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Seine Reinheit ergibt sich durch die Farbe, den Geruch, das spez. Gew. und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol (s. oben). Ein Gehalt an Terpentinöl würde das Öl dünnflüssiger machen, das spez. Gew. herabdrücken und die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. vermindern.

Wacholderbeeröl.

Oleum baccarum Juniperi.

Die zerkleinerten, reifen Wacholderbeeren (von *Juniperus communis*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,6 bis 1 Proz. eines dünnflüssigen, farblosen Öls von eigenartigem Geruch und von bitterlich balsamischem Geschmack. Deutsche Wacholderbeeren liefern 0,5 bis 0,7, italienische 1,1 bis 1,2, ungarische 1,0 bis 1,1 Proz. Öl. Das Wacholderbeeröl dreht den polarisierten Lichtstrahl schwach nach links: $[\alpha]_D = -3$ bis $-12°$. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,867 bis 0,875; zweifach rektifiziert 0,858 bei 15° (Schimmel & Co.). Es löst sich in 9 Tln. Alkohol von 90 Proz. Unter dem Einfluß von Luft und Licht verharzt es mit auffallender Schnelligkeit; es wird infolgedessen dickflüssiger und leichter löslich in Alkohol. Das Wacholderbeeröl besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Terpenen verschiedenen Siedepunkts und Terpenalkoholen. In dem aus unreifen Beeren dargestellten Öl herrscht ein bei 155 bis 162° siedendes, mit dem Pinen identisches Terpen: $C^{10}H^{16}$, vor (65 und mehr Proz.), während in dem Öl der reifen Beeren Terpene von höherem Siedepunkt, Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und Terpenalkohole überwiegen. Aus derartigem Wacholderbeeröl konnten Schimmel & Co. sehr beträchtliche Mengen von rechtsdrehendem Terpinenol: $C^{10}H^{17}.OH$ (s. S. 1296) isolieren. Außer diesem Terpinenol wurden in geringerer Menge noch ein anderer, bei 218 bis 226° siedender, schwach linksdrehender Alkohol, welcher im Geruch an Geraniol und Borneol erinnerte, sowie andere riechende

Stoffe beobachtet. Wacholderbeeröl, welches lange Zeit aufbewahrt ist, scheidet bisweilen ein Stearopten in tafelförmigen Kristallen aus. Schimmel & Co. beobachteten nadelförmige, bei 165 bis 166° schmelzende Kristalle: Wacholderbeercampher. Chlorwasserstoff wird von dem Wacholderbeeröl reichlich absorbiert, ohne daß es jedoch ein kristallisierbares Chlorhydrat liefert.

Das Wacholderbeeröl findet beschränkte arzneiliche Anwendung. Es dient ferner zur Darstellung des *Gin* oder *Genièvre*, eines wacholderbeeröl-haltigen Branntweins.

Die Reinheit des Wacholderbeeröls bekundet sich durch das Äußere, den Geruch, den Geschmack (siehe die allgemeinen Prüfungsmethoden der ätherischen Öle, S. 1285 u. f.) und durch das schwache Drehungsvermögen nach links. Ein Zusatz von Terpentinöl würde letzteres mehr oder minder stark modifizieren. Der unter 165° überdestillierende Anteil des Wacholderbeeröls übersteige 50 Proz. nicht wesentlich. In Schwefelkohlenstoff sei es in jedem Verhältnis klar löslich.

Mischt man einen Tropfen reinen Wacholderbeeröls mit 5 ccm Weingeist und einem Tropfen offizineller Jodtinktur, so soll nach G. Thoms die Jodfärbung nach wenigen Sekunden verschwinden. Bei Gegenwart von Wacholderholzöl oder Terpentinöl soll die Jodfärbung nicht verschwinden. Das Alter des Öls scheint jedoch nicht ohne Einfluß auf diese Reaktion zu sein.

Wacholdernadelöl hat bei 20° ein spez. Gew. von 0,8531, ein aus Wacholdernadeln und Beeren gewonnenes Öl von 0,8675 bei 15°; letzteres ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +8^0 46'$ (Schimmel & Co.).

Wacholderholzöl, *Oleum ligni Juniperi*, wird durch Destillation des Holzes und der Zweige des Wacholderstrauches mit Wasserdämpfen gewonnen. Es ist ein wasserhelles, dünnflüssiges, dem Terpentinöl sehr ähnliches Liquidum von wacholderbeerartigem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,870. Häufig besteht es nur aus Terpentinöl, welches über die Zweige oder Nadeln des Wacholderstrauches rektifiziert wurde. Das Wacholderholzöl dient als äußerliches Volksarzneimittel.

Aus Wacholderrinde gewann H. Ramsay einen optisch inaktiven, in triklinen, bei 107° schmelzenden Tafeln kristallisierenden Terpenalkohol, das Juniperol: $C^{15}H^{23}.OH$.

Das Öl der Nadeln von *Sequoia gigantea* enthält ein bei 155° siedendes, rechtsdrehendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, sowie Sequojen: $C^{13}H^{10}$, Schmelzp. 105°, und ein bei 227 bis 230° siedendes, pfefferminzartig riechendes Öl $C^{20}H^{18}O^3$ (G. Lunge).

Cypressenöl. Das Öl der Blätter und der jungen Zweige der Cypresse, *Cupressus sempervirens* (Ausbeute 0,6 Proz.), ist rechtsdrehend und zeigt ein spez. Gew. von 0,8922 bei 15°. Dasselbe enthält als Hauptbestandteil Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, neben Rechts-Camphen: $C^{10}H^{16}$, Rechts-Sylvestren: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Links-Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Sabinol (?), α-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, als Essigsäure und Valeriansäureester, Cypressencampher: $C^{15}H^{26}O$, und andere Terpenalkohole.

Der Cypressencampher: $C^{15}H^{25}.OH$, welcher identisch mit dem Cederncampher ist, bildet farblose, geruchlose, optisch inaktive, bei 86 bis 87° schmelzende Nadeln. Durch Schütteln mit konzentrierter Ameisensäure wird er in ein stark rechtsdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, verwandelt (Schimmel & Co.).

Das Cypressenöl ist gegen Keuchhusten empfohlen.

Cryptomeriaöl, zu 1,5 Proz. in dem Holze von *Cryptomeria japonica* s. *Cupressus japonica* enthalten, hat ein spez. Gew. von 0,945. Linksdrehend.

Dasselbe enthält etwa 60 Proz. Sesquiterpene, Links-Cadinen und Rechts-Suginen: $C^{15}H^{24}$, sowie etwa 40 Proz. linksdrehendes Cryptomeriol: $C^{15}H^{25}$.OH, vom Siedep. 162 bis 163° (10 mm Druck), H. Kimura.

Sadebaumöl. Sevenbaumöl, *Oleum sabinae.* Das Sadebaumöl wird durch Destillation der Zweigspitzen von *Juniperus Sabina* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 3 bis 4 Proz.). Es bildet ein farbloses oder gelbliches, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes (+ 40 bis + 50° im 100 mm-Rohr) Liquidum von durchdringend widerlichem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 17,5° 0,910 bis 0,930. Es löst sich in 1 bis 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. Das Sadebaumöl enthält kein Rechts-Pinen, sondern Sabinen: $C^{10}H^{16}$, sowie Cadinen: $C^{15}H^{24}$. In den über 200° siedenden Anteilen findet sich etwas Citronellol: $C^{10}H^{19}$.OH, 10 Proz. Sabinol: $C^{10}H^{16}O$, und 40 bis 44 Proz. Sabinolacetat: $C^{10}H^{15}.OC^2H^3O$ (Schimmel & Co.).

Das Sabinol: $C^{10}H^{15}$.OH, ist ein nach Thujon riechendes, bei 208 bis 209° siedendes Liquidum, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ die zweibasische, bei 142° schmelzende Tanacetondicarbonsäure: $C^9H^{14}O^4$ (siehe S. 1296) liefert (E. Fromm).

Das Sadebaumöl findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das ätherische Öl von *Juniperus Phoenicia*, welches bisweilen dem echten Sadebaumöl substituiert wird, ist von hell grünlichgelber Farbe. Es erinnert im Geruch mehr an Wacholderöl als an Sabinöl. Spez. Gew. 0,8634 bei 15°; $[\alpha]_D = +2$ bis 4°. Dasselbe besteht zum größten Teil aus Pinen: $C^{10}H^{16}$, neben kleinen Mengen von Phellandren und Links-Camphen: $C^{10}H^{16}$. Sabinol: $C^{10}H^{15}$.OH, und dessen Ester sind nur wenig darin enthalten (Umney, Bennett, Rodié, Schimmel & Co.).

Pfefferöl, *Oleum Piperis*, durch Destillation des zerkleinerten schwarzen und weißen Pfeffers, der Früchte von *Piper nigrum*, gewonnen (Ausbeute 1 bis 2,2 Proz.), ist ein gelbliches, dünnflüssiges Liquidum von scharfem, pfefferartigem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,880 bis 0,90. Die Angaben über die Bestandteile des Pfefferöls sind wenig übereinstimmend. Es besteht fast vollständig aus einem bei 167,5° siedenden Terpen (Soubeiran und Capitaine). Eberhardt konnte dagegen das Pfefferöl durch Destillation in verschiedene Terpene zerlegen: 1 Tl. von 160 bis 170°, 2 Tle. von 170 bis 176°, ½ Tl. von 176 bis 180°, ½ Tl. von 180 bis 190°, 1¼ Tl. von 190 bis 250° und ½ Tl. von 250 bis 310° siedend. Über 310° verblieb ein brauner, zäher Rückstand. Das unter 176° siedende Terpen lieferte Terpinhydrat: $C^{10}H^{18}(OH)^2 + H^2O$, das bei 176 bis 180° siedende Terpen (Dipenten) gab ein bei 123° schmelzendes Tetrabromid: $C^{10}H^{16}.Br^4$. Nach den Untersuchungen von Schimmel & Co. enthält das Pfefferöl Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, nach Schreiner und Kremers ein dem Caryophyllen ähnliches Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, sowie nach Johnstone Spuren von Piperidin: $C^5H^{11}N$.

Das ätherische Öl des langen Pfeffers, *Piper longum*, hat ein spez. Gew. von 0,861 bei 15° und siedet zwischen 250 und 300°. Das Öl des japanischen Pfeffers, *Xanthoxylum piperatum*, enthält als Hauptbestandteil Citral: $C^{10}H^{16}O$. Spez. Gew. 0,973 bei 15°; Siedep. 160 bis 225° (Schimmel & Co.).

Schinusöl. Das Öl der Früchte und der Blätter von *Schinus molle* hat ein spez. Gew. von 0,860. Es enthält als Hauptbestandteil Rechts-α-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, sowie nach Spica etwas Thymol: $C^{10}H^{14}O$.

Das Öl der Blätter von *Piper Volkensii* ist linksdrehend; spez. Gew. 0,934 bei 20°. Dasselbe enthält etwa 25 Proz. Bisabolen: $C^{15}H^{24}$, und

45 Proz. einer optisch inaktiven, flüssigen Verbindung $C^{11}H^{12}O^3$ (R. Schmidt, K. Weilinger).

Malabar-Cardamomenöl, *Oleum seminis Cardamomi*, wird durch Destillation der Samen von *Elettaria Cardamomum* gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proz.). Es ist ein blaß-grünlich gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von gewürzhaftem, campherartigem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,933 bis 0,943. Es löst sich in 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. noch nicht ganz klar. Dasselbe ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +26$ bis 34°; es enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und große Mengen von Rechts-α-Terpineolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Schimmel & Co.).

Ceylon-Cardamomenöl wird aus den langen Cardamomen, den Früchten von *Elettaria Cardamomum var. B.*, in einer Menge von 4 bis 6 Proz. gewonnen. Hellgelbes, rechtsdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = +12$ bis 15°, von 0,895 bis 0,905 spez. Gew., im Geruch und Geschmack dem Malabaröl ähnlich. Das Ceylon-Cardamomenöl fängt bei 164° an zu sieden. Die Hauptmenge desselben geht zwischen 170 und 220° über. Es enthält ein Terpen, dessen Siedepunkt dem des Limonens oder des Dipentens nahe liegt (170 bis 178° und 178 bis 182°), welches mit Chlorwasserstoff ein bei 52° schmelzendes Dihydrochlorid: $C^{10}H^{16}.2HCl$, liefert. Ferner enthält das Cardamomenöl Sabinen: $C^{10}H^{16}$, und Terpinen: $C^{10}H^{16}$, sowie einen mit dem Terpinenol (s. S. 1296) identischen Terpenalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$. Der harzartige Destillationsrückstand enthält eine kristallinische, bei 60 bis 61° schmelzende Verbindung, der wässerige Vorlauf des Destillats Ameisensäure und Essigsäure (E. Weber, Wallach). Das Cardamomenöl findet in der Likörfabrikation Verwendung.

Das Siam-Cardamomenöl, von *Amomum Cardamomum*, bildet eine halbfeste, campherartig riechende Masse, die große Mengen von Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, enthält. Das **Paradieskörneröl,** von *Amomum Meleguetta*, hat ein spez. Gew. von 0,894; es siedet der Hauptmenge nach bei 257 bis 258° (Schimmel & Co.).

Ingweröl, *Oleum Zingiberis*, durch Destillation der Wurzel von *Zingiber officinale* gewonnen, ist ein blaßgelbes, dünnflüssiges Liquidum von angenehmem Ingwergeruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Ausbeute 2 bis 3 Proz. Bei 15° besitzt es ein spez. Gew. von 0,885. Es löst sich in 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. noch nicht klar auf. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -42°$. Seiner Zusammensetzung nach scheint es, außer Camphen und Phellandren: $C^{10}H^{16}$, sowie Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, und vielleicht Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Schimmel & Co), im wesentlichen aus einem bei 269 bis 270° siedenden Sesquiterpen der Formel $C^{15}H^{24}$, dem Zingiberen (v. Soden, Rojahn), zu bestehen.

Das Zingiberen: $C^{15}H^{24}$, hat bei 15° ein spez. Gew. von 0,872; es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -69°$. Dasselbe liefert ein bei 168 bis 169° schmelzendes Dihydrochlorid: $C^{15}H^{24}.2HCl$. Mit N^2O^3 verbindet es sich zu einem Nitrosit: $C^{15}H^{24}.N^2O^3$, welches sich durch Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol in ein Nitrosit vom Schmelzp. 105° und von 120 bis 121° zerlegen läßt (Schreiner). Das Ingweröl dient zur Herstellung von Likören.

Myrtenöl, *Oleum Myrtae*, wird durch Destillation der Blätter von *Myrtus communis* mit Wasserdämpfen, besonders in Spanien und in Frankreich gewonnen. Das spanische Myrtenöl ist ein hellgelbes, eigenartig riechendes, rechtsdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = +22$ bis 25°, von 0,913 bis 0,924 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält große Mengen von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, beträchtliche Mengen von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, und von Cineol: $C^{10}H^{18}O$,

sowie geringe Mengen eines Camphers: $C^{10}H^{16}O$. In den hochsiedenden Anteilen des Myrtenöls ist ein stark rechtsdrehender: $[\alpha]_D = +49^0$, bei 220 bis 221° siedender Terpenalkohol $C^{10}H^{15}.OH$, das Myrtenol, enthalten; spez. Gew. 0,985 bei 15° (v. Soden, Elze). PCl^5 führt das Myrtenol in das flüssige Chlorid $C^{10}H^{15}Cl$ über, welches bei der Reduktion Rechts-Pinen liefert; durch Oxydation mit Chromsäure wird der Aldehyd Myrtenal: $C^{10}H^{14}O$, vom Siedep. 87 bis 90° (10 mm Druck), sowie Myrtensäure: $C^{10}H^{14}O^2$, vom Schmelzp. 54° gebildet. Durch Kochen mit Schwefelsäure von 10 Proz. wird aus Myrtenol Cymol: $C^{10}H^{14}$, erhalten (Semmler, Bartelt, Jahns).

Das französische Myrtenöl ist dem spanischen Myrtenöl ähnlich. Spez. Gew. bei 15° 0,89 bis 0,904; $[\alpha]_D = +15$ bis 32°. Das spanische Myrtenöl hat ein spez. Gew. von 0,895 bei 15°; $[\alpha]_D = +11$ bis 14°. Das kleinasiatische Myrtenöl hat ein spez. Gew. von 0,9138 bei 15°; $[\alpha]_D = +10^0$.

Das korsikanische Myrtenöl besitzt einen feineren Geruch als das spanische. Spez. Gew. 0,884 bei 15°; $[\alpha]_D = +23$ bis 26° (Schimmel & Co.).

Das sogenannte „Myrtol", eine zwischen 160 und 180° siedende Fraktion des Myrtenöls, besteht aus einem Gemenge von Rechts-Pinen und Cineol. Dasselbe dient als Antiseptikum.

Chekenblätteröl. Das ätherische Öl von *Myrtus Cheken* besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,8795. Es enthält 75 Proz. Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, 15 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und 10 Proz. höher (220 bis 280°) siedende Produkte. Sonst enthalten die Chekenblätter 0,08 Proz. Chekenon: $C^{20}H^{24}O^4$, welches gelbliche, sechsseitige, sehr schwer lösliche, bei 204,5° schmelzende Prismen bildet, 0,07 Proz. Chekenin: $C^{12}H^{12}O^3$, welches in gelblichen, bei 224,5° schmelzenden, rhombischen Täfelchen kristallisiert, deren alkoholische Lösung durch Eisenchlorid schwarz-violett gefärbt wird, sowie geringe Mengen von olivenfarbenem, kristallisierbarem Chekenetin: $C^{22}H^{14}O^{12} + 2H^2O$, und Chekenbitter (Weiss).

Das **Jaborandiblätteröl,** das ätherische Öl der Blätter von *Pilocarpus pinnatifolius* (0,4 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,875; es siedet bei 170 bis 290°. Der bei 178° siedende Anteil scheint aus Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Pilocarpen), zu bestehen. Der Destillationsrückstand enthält einen paraffinartigen, bei 27 bis 28° schmelzenden Stoff (Hardy, Schimmel & Co.).

Bernsteinöl, *Oleum succini.* Das bei der Darstellung der Bernsteinsäure durch trockene Destillation des Bernsteins auftretende Öl (etwa 20 Proz.) — rohes Bernsteinöl, *Oleum succini crudum* — bildet ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum von unangenehmem, penetrantem Geruch. Das rohe Öl ist ein Gemisch aus Terpenen und harzartigen, sauerstoffhaltigen Substanzen. Die saure Reaktion desselben rührt von einer geringen Beimengung von Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure und vielleicht auch von Valeriansäure und Capronsäure her.

Das rektifizierte Bernsteinöl, *Oleum succini rectificatum*, wird aus dem rohen durch Destillation mit Wasserdämpfen, entsprechend dem *Oleum terebinthinae rectificatum* (s. S. 1306), gewonnen. Häufig fügt man dem rohen Öl vor der Rektifikation noch eine gleiche Gewichtsmenge Kohle zu. Das rektifizierte Bernsteinöl ist eine blaßgelb gefärbte leicht bewegliche, rechtsdrehende Flüssigkeit: $[\alpha]_D = +22$ bis 26°, von eigenartigem, nicht angenehmem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,926 und 0,929. Es löst sich in 10 bis 12 Tln. Alkohol von 90 Proz. Wird es der Destillation unterworfen, so fängt es gegen 120° an zu sieden; all-

mählich steigt alsdann der Siedep. bis gegen 300°, ohne bei irgend einer Temperatur einige Zeit konstant zu bleiben. Das rektifizierte Bernsteinöl besteht im wesentlichen aus einem Terpengemenge $(C^{10}H^{16})^n$, dessen Einzelbestandteile trotz verschiedener Siedepunkte nicht durch fraktionierte Destillation voneinander getrennt werden können. Auch Hydroverbindungen aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Hydroxylol: $C^6H^{10}(CH^3)^2$, scheinen in dem Bernsteinöl enthalten zu sein. Mit Chlorwasserstoff scheinen sich die Terpene des Bernsteinöls nicht zu verbinden (Döpping u. a.). Starke Salpetersäure zersetzt das Bernsteinöl mit großer Heftigkeit; durch Einwirkung von mäßig konzentrierter Salpetersäure (3 Tle. von 1,23 spez. Gew. auf 1 Tl. rektifiziertes Bernsteinöl) bildet sich ein rotgelbes, terpentinartiges Harz, welches wegen seines moschusartigen Geruches früher zeitweilig als künstlicher Moschus Verwendung gefunden hat.

Das Bernsteinöl findet nur noch selten eine Anwendung als innerliches und äußerliches Arzneimittel.

Das **Wasserfenchelöl,** aus den Samen von *Oenanthe Phellandrium* (1,3 Proz.) gewonnen. Spez. Gew. 0,870 bis 0,890 bei 17°; löslich in 6 Tln. Alkohol von 90 Proz. Das Wasserfenchelöl besteht im wesentlichen aus Rechts-β-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Außerdem enthält es Pinen oder Dipenten (Pesci, Wallach).

Von sauerstoffhaltigen Stoffen isolierten Schimmel & Co. einen bei 197 bis 198° siedenden, linksdrehenden Alkohol $C^{10}H^{19}.OH$ (Androl), sowie linksdrehenden Tetrahydrocuminaldehyd: $C^9H^{15}-CH:O$ (Phellandral); Siedep. 89° (5 mm Druck), spez. Gew. 0,9445 bei 15°. Durch Oxydation geht dieser Aldehyd in Tetrahydrocumarsäure: $C^9H^{15}-CO.OH$, Nadeln vom Schmelzp. 144 bis 145°, über.

Erigeronöl, aus *Erigeron canadense* dargestellt, besteht im wesentlichen aus Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Siedep. 175° (Power); die höher siedenden Anteile enthalten etwas Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Hunkel). Auch aldehydartige Stoffe scheinen darin enthalten zu sein (Rabak). Spez. Gew. 0,855 bis 0,885 bei 15°; rechtsdrehend.

Erechthitisöl, aus *Erechthitis hieracifolia* dargestellt, besteht fast nur aus Terpenen: $C^{10}H^{16}$, bei 175° siedend, und $(C^{10}H^{16})^n$, bei 240 bis 310° siedend (Beilstein, Wiegand). Spez. Gew. 0,84 bis 0,85.

Hanfblätteröl, aus den Blättern von *Cannabis sativa* dargestellt, enthält Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$ (Valente, Vignolo). Spez. Gew. 0,932. Aus *Cannabis indica* erhielt Personne ein butterartig erstarrendes Öl, welches außer Sesquiterpenen ein Paraffin $C^{12}H^{24}$, Cannabenhydrat, enthalten soll.

Birkenknospenöl, aus den Knospen von *Betula alba* gewonnen (4,3 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,975 bei 15°. Es siedet zwischen 265 und 295°. Beim Abkühlen erstarrt es infolge Ausscheidung von Paraffin. Dasselbe enthält 47 Proz. linksdrehendes Betulol: $C^{15}H^{23}.OH$, sowie dessen Essigester und andere kohlenstoffreiche Terpenalkohole (v. Soden, Elze).

Pappelknospenöl, aus den Knospen von *Populus nigra* dargestellt (0,5 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,896 bis 0,9002 bei 15°. Es siedet bei 260 bis 261°. Enthält Humulen: $C^{15}H^{24}$ (Piccard). Schwach rechtsdrehend.

Das **Sellerieöl,** aus dem Kraut (0,2 Proz.) und Samen (3 Proz.) von *Apium graveolens* dargestellt. Das spez. Gew. des Selleriekrautöls beträgt bei 15° 0,856; löslich in 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. Rechtsdrehend. Das spez. Gew. des Selleriesamenöls, welches Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, als Hauptbestandteil enthält, beträgt 0,88 bis 0,89 bei 15°. Stark rechtsdrehend: + 68°

im 100 mm-Rohr (Schimmel & Co.). Aus den schwer flüchtigen Anteilen des Selleriesamenöls isolierten Ciamician und Silber: Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, ein Phenol von den Eigenschaften des Guajacols, ein zweites, in weißen, bei 66,5° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Phenol: $C^{16}H^{20}O^3$, ein bei 262 bis 269° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Sedanolid: $C^{12}H^{18}O^2$, ein farbloses, dickes, stark sellerieartig riechendes Öl von lactonartigem Charakter, Sedanolsäure: $C^{12}H^{20}O^3$, in weißen, bei 88,5° schmelzenden Nadeln kristallisierend, Sedanonsäure: $C^{12}H^{18}O^3$, eine bei 113° schmelzende Ketonsäure und deren Anhydrid, $C^{12}H^{16}O^2$.

Das **Bohnenkrautöl, Pfefferkrautöl,** aus dem blühenden Kraut von *Satureja hortensis* gewonnen. Spez. Gew. bei 15° 0,900 bis 0,920; noch nicht vollständig in 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. löslich. Nach Jahns besitzt das aus trockenem Kraut dargestellte Öl ein spez. Gew. von 0,898 bei 15° und besteht aus 50 Proz. eines bei 178 bis 180° siedenden Terpens, 20 Proz. Cymol: $C^{10}H^{14}$, 30 Proz. Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1101), und Spuren eines durch Eisenchlorid violett gefärbt werdenden Phenols.

Das ätherische Öl von *Satureja montana*, einer in den Seealpen wachsenden Pflanze, besitzt bei 17° ein spez. Gew. von 0,9394. Neben Terpenen vom Siedep. 172 bis 175° und 180 bis 185° enthält es nach Haller 30 bis 40 Proz. Carvacrol (s. S. 1101).

Das ätherische Öl von *Satureja Thymbra*, einer in Spanien wachsenden Pflanze, besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,905. Es enthält große Mengen von Cymol: $C^{10}H^{14}$, etwa 19 Proz. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Pinen, Dipenten und Essigsäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$. Das ätherische Öl von *Satureja macrostema*, einer mexikanischen Pflanze, hat ein spez. Gew. von 0,9182 bei 15°. Dasselbe riecht nach Pulegon und löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Verhältnis (Schimmel & Co.).

Das **Bergpetersilienöl,** aus dem frischen Kraut von *Athamanta Oreoselinum* erhalten. Spez. Gew. 0,85 bis 0,86. (Nach Schnedermann und Winkler: spez. Gew. 0,843, Siedep. 163°.)

Das **Meisterwurzelöl,** aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* dargestellt. (Ausbeute 0,8 Proz.) Spez. Gew. 0,877. Es siedet zwischen 170 und 190° (Schimmel & Co.).

Das **Liebstöckelwurzelöl,** aus der Wurzel von *Levisticum officinale* (0,22 bis 0,6 Proz.) gewonnen. Spez. Gew. 1,032 bei 15°. Braun vermutet in dem Liebstöckelwurzelöl Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$; nach Schimmel & Co. enthält es Rechts-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$.

Das Öl des Liebstöckelkrautes (0,05 bis 0,15 Proz. des frischen Krautes) hat ein spez. Gew. von 0,904 bis 0,940, das der Liebstöckelfrüchte (1 Proz.) von 0,935.

Das **Alantwurzelöl,** aus der Wurzel von *Inula Helenium* dargestellt (Ausbeute 1,3 bis 2 Proz.), ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Dasselbe enthält Helenin und Alantsäure (s. dort).

Lorbeeröl, *Oleum Lauri aethereum*, ist zu etwa 1 Proz. in den Früchten, zu 2,4 Proz. in den Blättern von *Laurus nobilis* enthalten. Das Öl der Früchte besitzt ein spez. Gew. von 0,925 bei 15°; dasselbe enthält ein bei 164° siedendes, linksdrehendes Terpen: $C^{10}H^{16}$ (Pinen), ein bei 250° siedendes, linksdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und zuweilen geringe Mengen von Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$ (Wallach). Das Öl der Lorbeerblätter ist linksdrehend und besitzt ein spez. Gew. von 0,924 bei 16°; es enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (50 Proz.), Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$ (1,7 Proz.),

Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und vielleicht Sesquiterpene und Sesquiterpenalkohole. Die schwach saure Reaktion des Öls rührt von Essigsäure, Isobuttersäure und Valeriansäure her. Diese Säuren sind, im Verein mit Capronsäure und einer bei 146 bis 147° schmelzenden, in glänzenden Schuppen kristallisierenden Säure $C^{10}H^{14}O^{2}$, auch in esterartiger Bindung in dem Lorbeerblätteröl enthalten (Schimmel & Co., Thoms, Molle).

Das ätherische Öl der Blätter des kalifornischen Lorbeers (*Oreodaphne californica*), Ausbeute 7,6 Proz., spez. Gew. 0,949 bei 15°, ist linksdrehend. Dasselbe zeigt zunächst einen angenehm aromatischen Geruch, wirkt jedoch bei starkem Einatmen heftig reizend auf die Schleimhäute. Dieses Öl enthält 6 Proz. Links-Pinen: $C^{10}H^{16}$, 1,7 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, 10 Proz. Eugenolmethyläther: $C^{10}H^{11}(CH^{3})O^{2}$, 20 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und etwa 60 Proz. eines, dem Tanaceton ähnlichen Ketons, des Umbellulons: $C^{10}H^{14}O$.

Das Umbellulon: $C^{10}H^{14}O$ (Umbellol), ist eine farblose, minzartig und zugleich stechend riechende, linksdrehende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9581 bei 15°, welche bei 219 bis 220° siedet. Durch 18stündiges Erhitzen auf 280° geht es in Thymol über. Durch Oxydation mit $KMnO^{4}$ liefert es Umbellulonsäure: $C^{9}H^{14}O^{3}$, eine in farblosen, bei 102° schmelzenden Prismen kristallisierende Ketonsäure, bei weiterer Oxydation Umbellularsäure: $C^{8}H^{12}O^{4}$, vom Schmelzp. 120 bis 121°. Mit Brom gibt das Umbellulon ein leicht zersetzliches Additionsprodukt $C^{10}H^{14}Br^{2}O$, welches sich beim Erhitzen in $C^{10}H^{13}BrO$ (flüssig) und $C^{10}H^{14}Br^{2}O$ (Schmelzp. 119°) verwandelt. Durch Reduktion mit Zink und Essigsäure geht die Verbindung $C^{10}H^{13}BrO$ in ein bei 214 bis 217° siedendes Keton $C^{10}H^{16}O$ über, dessen Benzylidenverbindung bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ rechtsdrehende Homotanacetondicarbonsäure: $C^{10}H^{16}O^{4}$, vom Schmelzp. 147° liefert (Stillmann, Power, Lees, Tutin, Semmler).

Das Öl der Früchte von *Pittosporum umbellatum* (0,44 Proz.) ist von hellgelber Farbe und von orangenähnlichem Geruch. Dasselbe ist rechtsdrehend und hat ein spez. Gew. von 0,8615 bei 15°. Dieses Öl enthält Rechts-Pinen, Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, ein optisch inaktives, bei 263 bis 264° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, kleine Mengen eines Phenols, sowie Ester der Ameisensäure, Valeriansäure und Palmitinsäure (Power, Tutin). Das Öl der Früchte von *Pittosporum resiniferum*, der Petroleumnüsse, enthält Heptan: $C^{7}H^{16}$, und ein Dihydroterpen: $C^{10}H^{18}$. Letzteres ist auch in den Früchten von *P. pentandrum* enthalten (Bacon).

II. Sauerstoffreiche ätherische Öle.

Die sauerstoffreichen ätherischen Öle bestehen aus einem Gemenge von Terpenen der Formel $C^{10}H^{16}$ oder $(C^{10}H^{16})^{n}$ mit sauerstoffhaltigen Verbindungen, in welchem letztere den überwiegenden Bestandteil ausmachen. Sind diese sauerstoffhaltigen Bestandteile fest und kristallisierbar, so scheiden sie sich in der Kälte aus den betreffenden Ölen in Gestalt von Stearoptenen oder Camphern ab; sind dieselben dagegen flüssig, so erfolgt auch bei starker Abkühlung eine derartige Abscheidung nicht. Das spez. Gew. und der Siedepunkt der sauerstoffreichen ätherischen Öle ist beträchtlich höher, das Rotationsvermögen dagegen beträchtlich schwächer als das der terpenreichen Öle. In Alkohol von 90 Proz. lösen sich dieselben im allgemeinen leichter als die terpenreichen ätherischen Öle. Jod wirkt auf die sauerstoffreichen ätherischen Öle im allgemeinen nur wenig ein.

Anisöl.

Oleum anisi.

Geschichtliches. Das Anisöl war bereits im 16. Jahrh. bekannt. Valerius Cordus machte 1540 schon auf die Kristallisationsfähigkeit desselben aufmerksam. Die ersten eingehenderen Untersuchungen des Anisöls gelangten 1820 von Saussure, Dumas, Blanchet, Sell zur Ausführung, denen sich die späteren Arbeiten von Laurent, Gerhardt, Cahours, Schimmel & Co. u. a. anschließen.

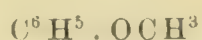
Die Samen von *Pimpinella Anisum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 2 bis 3 Proz. eines farblosen oder blaßgelblichen, etwas dickflüssigen, schwach linksdrehenden ätherischen Öls von angenehmem Anisgeruch und mildem, süßem Geschmack. Die besten Sorten werden in Südrußland gewonnen. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,985. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Beim Abkühlen, häufig schon bei einer Temperatur von + 10°, erstarrt es zu einer weißen, strahlig- oder blätterig-kristallinischen Masse, welche erst gegen 17° sich wieder vollständig verflüssigt. Bei längerer Aufbewahrung im Sonnenlicht, sowie in mangelhaft verschlossenen Gefäßen wird das Anisöl dickflüssiger und verliert dann die Fähigkeit, schon bei + 10° zu erstarren. Diese Erscheinung beruht zum Teil auf einer Oxydation, zum Teil auf einer Polymerisation des Anethols.

Das Anisöl enthält etwa 90 Proz. festen Anethols: $C^{10}H^{12}O$, und etwa 10 Proz. eines Gemisches aus flüssigem Anethol: $C^{10}H^{12}O$ (Estragol, siehe S. 1344) mit einem linksdrehenden Terpen: $C^{10}H^{16}$. Sowohl das feste als auch das flüssige Anethol ist optisch inaktiv; das geringe Rotationsvermögen, welches das Anisöl zeigt, kommt somit nur dem darin enthaltenen Terpen $C^{10}H^{16}$ zu.

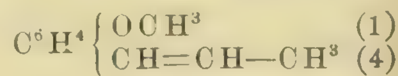
Das **Anethol:** $C^{10}H^{12}O$, der Hauptbestandteil des Anisöls, findet sich auch im Sternanisöl und Fenchelöl, sowie in dem Öle der Blätter von *Piper peltatum* (Surie), der jungen Zweige und Blätter von *Magnolia Kobus* (Charabot, Laloue) und der Wurzel der nordamerikanischen Umbellifere *Osmorrhiza longistylis* (Eberhardt). Das Anethol aus erstarrtem Anis- oder Sternanisöl kann leicht durch wiederholtes starkes Abpressen zwischen Fließpapier oder durch Umkristallisation des hierbei verbleibenden Rückstandes aus warmem Weingeist erhalten werden. Bei der Rektifikation des Anisöls geht das feste Anethol zwischen 230 und 234° über. Das Anethol bildet weiße, glänzende, anisartig riechende Kristalle, welche bei + 22,5 bis 22,7° schmelzen und bei 233° sieden. Sein spez. Gew. beträgt bei 12° 1,014, bei 25° 0,985. In Alkohol und in Äther ist es leicht löslich, in Wasser dagegen nahezu unlöslich. Bei längerer Aufbewahrung verflüssigt sich bisweilen das Anethol schon unterhalb seines Schmelzpunktes und erstarrt dann selbst weit unter 0° nicht wieder. Eine ähnliche Erscheinung zeigt das Anethol, wenn es im geschmolzenen Zustande der Luft ausgesetzt wird. Seiner chemischen Natur nach ist das feste Anethol als der Methyläther des Para-Propenylphenols oder als Anisol, in welchem ein Atom Wasserstoff des Benzolkerns durch die Propenylgruppe: $-CH=CH-CH^3$, ersetzt ist, aufzufassen:


$C^6H^4\begin{cases} OH & (1) \\ CH=CH-CH^3 & (4) \end{cases}$

Para-Propenylphenol


$C^6H^5 . OCH^3$

Anisol


$C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & (1) \\ CH=CH-CH^3 & (4) \end{cases}$

Anethol


$C^6H^4\begin{cases} O . CH^3 & (1) \\ CH^2-CH=CH^2 & (4) \end{cases}$

Estragol.

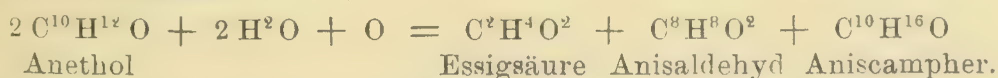
Künstlich wird das Anethol erhalten durch Erhitzen von Methoxy-Phenylcrotonsäure auf 220 bis 240° (Perkin), sowie durch Erhitzen von Estragol (Methylchavicol) mit alkoholischer Kalilauge, wodurch die Allylgruppe in die Propenylgruppe übergeht (Grimaux). Anethol wird auch erhalten bei der Einwirkung von Magnesiumäthyljodid: $C^2H^5.Mg.J$, auf Anisaldehyd: $C^6H^4(O.CH^3)CH:O$ (Béhal, Tiffeneau), bei der trockenen Destillation der Anisyl-Methylacrylsäure: $CH^3.O.C^6H^4—CH=C(CH^3)—CO.OH$ (Schmelzp. 157°) — Wallach —, sowie bei 10stündigem Kochen des Alkohols $CH^3.O.C^6H^4—CH(OH)—CH^2—CH^3$ mit Pyridin. Zur Gewinnung letzteren Alkohols wird zunächst Anisol: $C^6H^5.OCH^3$, mit Propionylchlorid und etwas $AlCl^3$ in das Keton $CH^3.O.C^6H^4—CO—CH^2—CH^3$ verwandelt und dieses dann mit Natrium und Alkohol reduziert (Klages).

Wird das Anethol oder auch das Anisöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure gemischt, so färbt es sich unter beträchtlicher Erwärmung schön rot. Bei Zusatz von Wasser verschwindet die Färbung, und es scheidet sich gleichzeitig das mit dem Anethol polymere Anisoin[1]) als eine harzartige, in Alkohol wenig lösliche, aus Äther in dünnen, bei 140 bis 145° schmelzenden Nadeln kristallisierende Masse aus. Das Anisoin wird aus dem Anethol auch gebildet bei der Einwirkung von Phosphorsäure, Phosphorsäureanhydrid, Zinnchlorid, Antimonchlorür, Jod-Jodkalium, Jod in Acetonlösung usw. Bei der Destillation geht das Anisoin in sogenanntes flüssiges Metanethol und in Isoanethol: $(C^{10}H^{12}O)^n$, über. Ersteres ist mit Anethol identisch und daher mit den Wasserdämpfen flüchtig (Siedep. 232,5°), letzteres bleibt dabei als eine hellgelbe, dickflüssige Masse zurück (Kraut).

In der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Anethol (auch das Anisöl) vollständig zu einer roten Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser das Anethol nur zum Teil wieder abscheidet, während ein anderer Teil als Anetholsulfosäure: $C^{10}H^{11}O.SO^3H$, in Lösung bleibt. Die Salze letzterer Säure werden durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Fügt man Natriumnitrit zu einer Lösung von Anethol in Ligroin, welche über verdünnte Schwefelsäure geschichtet ist, so scheidet sich bei sorgfältiger Abkühlung die Verbindung $[C^{10}H^{12}O.N^2O^3]^2$ aus, die durch Lösen in heißem Benzol und Versetzen dieser Lösung mit Ligroin in Nadeln vom Schmelzp. 121° übergeht (Wallach). Mit Nitrosylchlorid: NOCl, geht das Anethol die Verbindung: $C^{10}H^{12}O.NOCl$, Schmelzp. 127°, ein (Tönnies, Tilden u. a.).

Durch Kochen mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,26 wird das Anethol in Anisaldehyd (s. S. 1136), Aniscampher und in Essigsäure verwandelt:



$$2\,C^{10}H^{12}O + 2\,H^2O + O = C^2H^4O^2 + C^8H^8O^2 + C^{10}H^{16}O$$

Anethol — Essigsäure — Anisaldehyd — Aniscampher.

Der Anisaldehyd, welcher sich nach Schimmel & Co. in den Blüten von *Acacia farnesiana* (Cassieblüten), sowie neben Anisalkohol (s. S. 1125) auch in der Tahiti-Vanille (Walbaum) findet, dient als Aubépine zu Parfümerien.

Der Aniscampher: $C^{10}H^{16}O$, bildet eine farblose, bei 190 bis 193° siedende Flüssigkeit, welche durch Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure leicht in Anissäure übergeht (Landolph). Letztere Säure wird in reichlicher Menge gebildet, wenn Anethol oder Anisöl direkt mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert werden (s. S. 1186).

---

[1]) Als Anisoin wird auch ein Polymerisationsprodukt des Anisaldehyds (siehe S. 1136) bezeichnet, welches zu letzterem in derselben Beziehung steht, wie das Benzoin zum Benzaldehyd (s. S. 1129). Dieses Anisoin: $C^{16}H^{16}O^4$, schmilzt bei 113°.

Bei der Oxydation des Anethols mit Kaliumpermanganat entsteht neben Anissäure Oxymethyl-Phenylglyoxylsäure: $CH^3 . O—C^6H^4—CO-CO . OH$, eine bei 89° schmelzende Ketonsäure (Garelli). Mercuriacetat führt Anethol in Anisolpropylenglycol: $CH^3 . O . C^6H^4—C^3H^5(OH)^2$, über; Nadeln vom Schmelzp. 98° (Balbiano, Paolini). Durch Jod und Quecksilberoxyd wird das Anethol in alkoholischer Lösung zu Methoxy-Hydratropasäurealdehyd: $CH^3 . O . C^6H^4—CH(CH^3)—CH : O$, oxydiert; Flüssigkeit vom Siedep. 252 bis 254° (Bougault).

Mit trockenem Chlorwasserstoff verbindet sich das Anethol zu einem flüssigen, wenig beständigen Chlorhydrat: $C^{10}H^{12}O + HCl$. Bromdampf führt das Anethol in Tribromanethol: $C^{10}H^9Br^3O$, welches sich aus siedendem Äther in farblosen, bei 107,5° schmelzenden Kristallen abscheidet, über. Wird das Anethol vor dem Zusatz von Brom mit Äther stark verdünnt, so wird neben obiger Verbindung auch Anetholbromid: $C^{10}H^{12}OBr^2$, als eine ölige, allmählich kristallinisch erstarrende Flüssigkeit gebildet. Aus Äther kristallisiert das Anetholdibromid in Nadeln, die bei 67° schmelzen.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht das Anethol in Para-Propenylphenol: $C^6H^4\left\{\begin{matrix}OH\\CH=CH—CH^3\end{matrix}\right.$ (Anol), über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure und Umkristallisation aus heißem Wasser bildet letzteres glänzende, bei 93° schmelzende Blättchen.

Wird Anethol mit der $3^1/_2$fachen Menge Chlorzink zusammengerieben und die Masse alsdann der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzt, so destilliert Metanethol: $(C^{10}H^{12}O)^n$, über. Letztere, mit dem Anethol polymere Verbindung bildet geruchlose, bei 133° schmelzende, farblose Kristalle (Gerhardt). Ein weiteres Polymerisationsprodukt des Anethols: Photoanethol: $(C^{10}H^{12}O)^n$, wird gebildet, wenn Anethol mehrere Monate lang dem Sonnenlicht ausgesetzt wird. Dasselbe destilliert gegen 296° über und scheidet sich aus Alkohol in farblosen, geruchlosen, bei 207° schmelzenden, glänzenden Tafeln aus (Varda).

Das Anisöl findet als innerliches und äußerliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Anisöls ergibt sich durch das Äußere, den angenehmen Geruch, den milden, süßen Geschmack (s. S. 1286), das leichte Erstarren gegen + 10°, das spez. Gew. und das sehr schwache Rotationsvermögen. Das durch Destillation der Anisspreu dargestellte ätherische Öl besitzt einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack als das aus Anissamen gewonnene. Da das ätherische Öl der Anisspreu reicher an Anethol ist als das der Anissamen, so pflegt es gewöhnlich schon bei + 15° zu erstarren. Ein Zusatz von Terpentinöl würde unter Umständen das Rotationsvermögen beeinflussen und die Kristallisationsfähigkeit sowohl, als auch die Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. vermindern. Über die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 1285 u. f.

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt als *Oleum Anisi* das reine Anethol vom Schmelzp. 20 bis 21°, vom spez. Gew. 0,984 bis 0,986 und vom Siedep. 232 bis 234° anwenden. Dasselbe soll sich in 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. lösen.

Sternanisöl, *Oleum Anisi stellati,* wird besonders in Süd-China und in Tongking durch Destillation der Samen von *Illicium anisatum* mit Wasserdämpfen gewonnen (Ausbeute 4 bis 5 Proz.). Es ist ein blaß-gelbliches, dem Anisöl an Geruch und Geschmack sehr ähnliches Öl. Es unterscheidet sich von letzterem nur unwesentlich in der Zusammensetzung, sowie im Geruch und im Geschmack. Zuweilen erstarrt es etwas langsamer als das gewöhnliche Anisöl. Das spez. Gew. beträgt bei 15° 0,98 bis 0,99. Das Sternanisöl

enthält nach Cahours, Oswald, Schimmel & Co. u. a. neben 80 bis 90 Proz. Anethol: $C^{10}H^{12}O$, geringe Mengen Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, kleine Mengen von Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, von Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Spuren von Anissäure: $C^8H^8O^3$, und von phenolartigen Stoffen (Äthylhydrochinon: $C^6H^4(O.C^2H^5)OH$, s. S. 1112). Nach Tardy enthält das Sternanisöl auch kleine Mengen von Anisaldehyd: $C^8H^8O^2$, Anissäure: $C^8H^8O^3$, und Anisketon: $CH^3—O.C^6H^4—CH^2—CO—CH^3$, Anisaceton, vom Siedep. 261 bis 265°, sowie von Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und einer bei 212° schmelzenden Verbindung.

Die Blätter und Früchte von *Illicium religiosum* enthalten ein ätherisches Öl vom spez. Gew. 0,985 bei 15°, welches sich aus einem bei 170° siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, sowie als Hauptbestandteil aus Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, und wenig Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, zusammensetzt (Eykman). Anethol ist in demselben kaum enthalten, dagegen enthält es nach Tardy Cineol: $C^{10}H^{18}O$.

Fenchelöl.

Oleum Foeniculi.

Die kultivierten Samen von *Foeniculum capillaceum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen, je nach der Sorte, 3 bis 6 Proz. ätherischen Öls. Dasselbe ist ein farbloses oder schwach gelbliches, ziemlich dünnflüssiges, rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +12$ bis $+24°$, Liquidum von angenehm süßlichem, fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,970. Es löst sich in 1 Tl. Alkohol von 90 Proz. Das Fenchelöl ist in seiner chemischen Zusammensetzung dem Anisöl ähnlich. Der kristallisierbare, gewöhnlich erst unter 0° sich ausscheidende Anteil des Öls (50 bis 60 Proz.) besteht aus Anethol: $C^{10}H^{12}O$, der flüssige Anteil teils aus einem Keton, dem Rechts-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$ (r-Fenchol), teils aus einem mit Rechts-α-Phellandren identischen Terpen: $C^{10}H^{16}$. Da die Menge der letzteren Verbindungen eine ziemlich beträchtliche ist, so ist auch das Rotationsvermögen des Fenchelöls ein weit stärkeres als das des Anisöls. Einige Fenchelöle enthalten auch etwas Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Camphen: $C^{10}H^{16}$, und Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Schimmel & Co., Wallach).

Das r-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, welches auch in dem Öl von *Lavendula Stoechas* und anscheinend auch von *Thuja plicata* enthalten ist, bildet eine campherartig riechende, bitter schmeckende, stark rechtsdrehende Flüssigkeit, welche bei 192 bis 193° siedet und bei 19° ein spez. Gew. von 0,946 besitzt. Erst bei starker Abkühlung wird es fest (Schmelzp. + 5°). Hydroxylamin führt es in das bei 164 bis 165° schmelzende r-Fenchonoxim: $C^{10}H^{16}N.OH$, über. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung geht das r-Fenchon in Links-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 45° über. PCl^5 verwandelt letzteren in flüssiges Fenchylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$. Durch Abspaltung von HCl wird aus dem Fenchylchlorid Fenchen: $C^{10}H^{16}$, gebildet, welches je nach den Versuchsbedingungen rechts- oder linksdrehend ist (s. S. 1295). Gegen Salpetersäure ist das r-Fenchon sehr beständig. Kaliumpermanganat führt es in Dimethyl-Malonsäure (s. S. 530), Oxalsäure und Essigsäure über. Beim Erhitzen mit P^2O^5 entsteht Meta-Cymol: $C^{10}H^{14}$ (s. S. 1036). Über Isofenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, s. S. 1295, über Links-Fenchon s. Thujaöl.

Das Fenchelöl dient als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die Reinheit des Fenchelöls ergibt sich durch das Äußere, den Geruch, den Geschmack, das spez. Gew. und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. Das Fenchelspreuöl ist von dunklerer Farbe und besitzt

einen weniger angenehmen Geruch und einen etwas kratzenden Geschmack. Über die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 1285 u. f.

Das ätherische Öl des Fenchelkrautes hat ein spez. Gew. von 0,984 bei 15°. Dasselbe erstarrt infolge seines hohen Anetholgehaltes schon bei + 16,2° (Schimmel & Co.).

Bitterfenchelöl. Das ätherische Öl des in Frankreich, Spanien, Algier usw. wildwachsenden Fenchels besitzt ein spez. Gew. von 0,905 bis 0,925; rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +48^0$. Dasselbe enthält wenig oder gar kein Anethol, dagegen größere Mengen von Rechts-α-Phellandren: $C^{10}H^{16}$ (Wallach). Tardy isolierte aus französischem Bitterfenchelöl Pinen: $C^{10}H^{16}$, Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, Anethol: $C^{10}H^{12}O$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Anisketon: $C^6H^4\begin{cases} O.CH^3 \\ CH^2-CO-CH^3 \end{cases}$, eine bei 261 bis 265° siedende Flüssigkeit (s. S. 1343), sowie eine bei 213° schmelzende, kristallisierbare Verbindung.

Seefenchelöl von *Crithmum maritimum* zeigt, aus Blättern und Stielen dargestellt, ein spez. Gew. von 1,04 bis 1,05, aus Früchten bereitet von 0,97. Dasselbe enthält Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und andere Terpene, sowie 40 bis 60 Proz. Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Borde).

Hundefenchelöl, aus der ganzen Pflanze von *Eupatorium foeniculatum* in Nordamerika dargestellt, enthält große Mengen von Phellandren: $C^{10}H^{16}$; spez. Gew. 0,935 (Schimmel & Co.).

Das Öl von *Eupatorium triplinerve* (Ayapanaöl), spez. Gew. 0,966 bei 15°, enthält nach Semmler als Hauptbestandteil den Dimethyläther des Thymohydrochinons (s. S. 1098).

Estragonöl, durch Destillation der Blätter und des blühenden Krautes von *Artemisia Dracunculus* erhalten, besteht aus einem Gemisch von Estragol: $C^{10}H^{12}O$, und Terpen der Formel $C^{10}H^{16}$. Schwach rechtsdrehend. Sein spez. Gew. beträgt 0,936 (Schimmel & Co., Grimaux).

Das mit dem Anethol isomere Estragol oder Methyl-Chavicol (s. S. 1340) findet sich, außer im Anis-, Sternanis- und Estragonöl, im Kerbelsamenöl, *Chaerophyllum sativum* (Charabot, Pillet), im Basilicumöl, im Bayöl, im Öl von *Magnolia Kobi* und im Öl der Blätter von *Persea gratissima* (Schimmel & Co.). Das Estragol bildet ein farbloses, nicht süß schmeckendes, bei 215 bis 216° siedendes Liquidum von 0,9720 spez. Gew. bei 15°. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in Anethol über.

Synthetisch wird das Estragol erhalten, indem man Brom-Anisol: $C^6H^4Br.OCH^3$ (1, 4), durch Einwirkung von Magnesium in die Verbindung $BrMg.C^6H^4.OCH^3$ überführt und letztere dann mit Allylbromid: C^3H^5Br, behandelt (Verley, Tiffeneau).

Dillöl, aus den Samen von *Anethum graveolens* durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten (Ausbeute 3 bis 4 Proz.), bildet ein blaßgelbes, eigenartig riechendes, brennend schmeckendes, dünnflüssiges, stark rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +75$ bis 80°, Liquidum von 0,905 bis 0,915 spez. Gew. bei 15°. Es löst sich in ½ Tl. Alkohol von 90 Proz. Das Dillöl besteht aus etwa 10 Proz. eines Terpens $C^{10}H^{16}$ vom Siedep. 155 bis 160°, 60 Proz. eines bei 170 bis 175° siedenden, mit Rechts-Limonen identischen Terpens $C^{10}H^{16}$ und 30 Proz. Rechts-Carvol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1100) (Nietzki, Wallach). Nach Schimmel & Co. enthält das Dillöl auch etwas Phellandren: $C^{10}H^{16}$.

Aus dem ostindischen Dillöl isolierten Ciamician und Silber einen mit dem Apiol des Petersilienöles isomeren Stoff, das Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (s. dort).

Das ätherische Öl des spanischen Dillkrautes besitzt eine grünblaue Farbe; spez. Gew. 0,906 bei 15°. Dasselbe enthält sehr große Mengen von Rechts-α-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Terpinen: $C^{10}H^{16}$, sowie vielleicht auch etwas Dipenten und Limonen. An sauerstoffhaltigen Verbindungen kommen darin Carvon: $C^{10}H^{14}O$, und Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, vor (Schimmel & Co.).

Petersilienöl, durch Destillation der Samen von *Apium Petroselinum* mit Wasserdämpfen erhalten (etwa 3 Proz.), ist ein farbloses oder blaßgrünliches, ziemlich dickflüssiges, bisweilen halb festes, schwach linksdrehendes Liquidum von eigenartigem Geruch und gewürzhaft brennendem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt je nach dem Gehalt an Stearopten zwischen 1,050 und 1,100. Es löst sich nicht vollständig klar in 10 Tln. Alkohol von 90 Proz. Das Petersilienöl läßt sich nach Vongerichten durch direkte Destillation oder durch Destillation mit Wasserdämpfen in einen leichter flüchtigen und in einen schwer flüchtigen Anteil zerlegen. Ersterer besteht im wesentlichen aus einem linksdrehenden, zwischen 160 und 164° siedenden, vielleicht mit Pinen identischen Terpen $C^{10}H^{16}$, letzterer aus Petersiliencampher (Apiol). Der Petersiliencampher: $C^{12}H^{14}O^4$, welcher den Petersiliensamen auch durch Alkohol entzogen werden kann, bildet nadelförmige, bei 30° schmelzende, nicht ohne Zersetzung flüchtige (gegen 300°) Kristalle (s. Apiol). Das Apiol findet sich auch in dem ätherischen Öle der Petersilienwurzel und des Petersilienkrautes (Schimmel & Co.).

Aus französischem Petersiliensamenöl vom spez. Gew. 1,017 isolierte H. Thoms neben geringen Mengen von Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, auch Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Myristicin: $C^{11}H^{12}O^3$ (s. S. 1329). Außerdem wurden gefunden 0,05 Proz. Phenole, 0,08 Proz. Palmitinsäure, sowie eine beträchtliche Menge von Allyl-Tetramethoxybenzol: $C^6H(O.CH^3)^4—CH^2—CH=CH^2$, vom Schmelzp. 25°.

Kümmelöl.

Oleum Carvi.

Das Kümmelöl wird durch Destillation der Samen von *Carum Carvi* mit Wasserdämpfen in einer Menge von 3 bis 7 Proz. gewonnen. Dasselbe bildet ein farbloses, dünnflüssiges, rechtsdrehendes (+ 75 bis 85° im 100 mm-Rohr) Liquidum von starkem, kümmelartigem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,905 und 0,915 bei 15°. Mit Alkohol von 90 Proz. ist es in jedem Mengenverhältnis mischbar. Das Kümmelöl besteht zu 50 und mehr Proz. aus Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$ (Carven), und bis zu 50 Proz. aus Rechts-Carvon: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1100). In den hochsiedenden Anteilen enthält das Kümmelöl kleine Mengen von linksdrehendem Dihydrocarvon: $C^{10}H^{16}O$, einem bei 221° siedenden Keton, und linksdrehendem Dihydrocarveol: $C^{10}H^{17}.OH$, Siedep. 224°. Ferner kommt in demselben auch eine geringe Menge einer narkotisch riechenden Base vor (Schimmel & Co.).

Das Kümmelöl findet nur beschränkte arzneiliche, jedoch ausgedehnte technische Anwendung (zur Likörfabrikation, zum Parfümieren von Seife usw.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Kümmelöls ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Geruch, den Geschmack, das spez. Gew. und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. Das aus Kümmelspreu gewonnene Öl besitzt ein etwas niedrigeres spez. Gew. und einen weniger angenehmen Geruch und Geschmack, als das aus den Samen dargestellte. Außer der Bestimmung des spez. Gew. ist bei der Prüfung des Kümmelöls auch die Bestimmung des Siedepunkts bzw. die Ermittelung des Mengenverhältnisses von Carven und Carvon von Interesse, da bisweilen der Kümmel nur einer

kurzen, nicht erschöpfenden Destillation unterworfen wird, um alsdann von neuem getrocknet und wieder in den Handel gebracht zu werden. Ein derartiges Öl besteht alsdann besonders aus dem spezifisch leichten (0,849 bei 15°), bei 173 bis 175° siedenden Carven, während der eigentliche Träger des Aromas, das spezifisch schwere (0,960 bei 18°), bei 224 bis 225° siedende Carvon zum großen Teil in den Samen noch zurückbleibt.

Nach der *Pharm. germ. Ed. III.* und *IV.* soll nur der höher siedende, schwerere Anteil des ätherischen Kümmelöls, und zwar in Form von reinem Carvon: $C^{10}H^{14}O$, als eine farblose oder blaßgelbe, bei 224° (oder 229 bis 230°, Quecksilber ganz im Dampf) siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,960 zur arzneilichen Anwendung kommen. Letzteres Öl (Carvon) soll, mit gleich viel Alkohol verdünnt, durch einen Tropfen Eisenchloridlösung entweder gar nicht oder doch nur schwach rötlich bis violett gefärbt werden. In 2 Tln. Alkohol von 70 Proz. sei das Carvon klar löslich.

Römisch-Kümmelöl, Cuminöl, wird aus den Samen von *Cuminum Cyminum* (3 bis 4 Proz.) gewonnen. Spez. Gew. 0,91 bis 0,93; schwach rechtsdrehend. Die Kohlenwasserstoffe dieses Öls bestehen hauptsächlich aus Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, und geringen Mengen von α- und β-Pinen, Dipenten und β-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Das Cuminöl enthält ferner große Mengen von Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)CH:O$, neben geringen Mengen von hydriertem Cuminaldehyd und Cuminalkohol: $C^6H^4(C^3H^7)CH^2.OH$ (Kraut, Beilstein, Schimmel & Co.).

Corianderöl, *Oleum Coriandri*, ist in den Samen von *Coriandrum sativum* in einer Menge von etwa 0,5 bis 0,85 Proz. enthalten. Dasselbe bildet ein blaßgelbliches oder farbloses, dünnflüssiges, schwach rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +10°$, Liquidum, welches in hohem Maße den Geruch und den Geschmack des Corianders besitzt. Sein spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,870 und 0,880. Mit Alkohol von 90 Proz. mischt es sich in jedem Mengenverhältnis; an Alkohol von 70 Proz. erfordert es 3 Tle. zur Lösung. Das Corianderöl besteht der Hauptmenge nach (etwa 70 Proz.) aus dem bei 196 bis 198° siedenden Rechts-Linalool: $C^{10}H^{18}O$ (Coriandrol), ferner enthält es α- und β-Pinen: $C^{10}H^{16}$, α- und γ-Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Decylaldehyd: $C^9H^{19}-CH:O$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Links-Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Essigäther dieser Alkohole (Grosser, Semmler, Barbier, Walbaum u. a.).

Heracleumöl. Die Früchte von *Heracleum sphondylium* und von *H. giganteum* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ätherische Öle, welche im wesentlichen aus Gemischen von zusammengesetzten Äthern bestehen. Das Mengenverhältnis und zum Teil auch die Natur dieser Ester wird beeinflußt von dem Reifestadium, in welchem sich die betreffenden Früchte befinden.

Das ätherische Öl der Früchte von *Heracleum sphondylium* ist ein blaßgelbes, angenehm riechendes, schwach sauer reagierendes Liquidum von 0,86 spez. Gew. bei 20°. Dasselbe fängt bei 80° an zu sieden, allmählich steigt der Siedepunkt jedoch bis über 300°. Die unter 175° siedenden Anteile bestehen aus Buttersäure- und Essigsäure-Äthyläther und -Hexyläther; die zwischen 190 bis 195° siedenden aus Octylalkohol; die zwischen 203 und 208° siedenden (Hauptmenge des Öls) aus Essigsäure-Octyläther; die zwischen 210 und 240° siedenden aus Essigsäure- und Capronsäure-Octyläther; die zwischen 240 und 270° siedenden aus Capronsäure-Octyläther und die über 270° siedenden aus Octyläthern der Caprin-, Laurin- und anderer Fettsäuren.

Das neben dem ätherischen Öl resultierende wässerige Destillat enthält Methyl- und Athylalkohol, sowie Essigsäure und Capronsäure (Mösslinger).

Das ätherische Öl von *Heracleum giganteum* (Ausbeute 2,94 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,874 bei 15°. Dasselbe enthält in dem zwischen 130 und 170° siedenden Anteile Buttersäure- und Essigsäure-Äthyläther, sowie in der zwischen 200 und 206° übergehenden Hauptmenge Essigsäure-Octyläther und Buttersäure-Hexyläther (Franchimont, Zincke).

Das ätherische Öl der Früchte von *Pastinaca sativa* besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,877. Es enthält als wesentlichsten Bestandteil Buttersäure-Octyläther (Renesse), sowie Heptylsäure-Octyläther (Haensel) und Äther der Normal-Capronsäure (Schimmel & Co.).

Möhrensamenöl, zu 0,6 bis 1,6 Proz. in den Samen von *Daucus Carota* enthalten, ist linksdrehend; spez. Gew. 0,912 bis 0,944. Dasselbe enthält geringe Mengen von Isobuttersäure und Palmitinsäure, 14 Proz. Rechts-Pinen und Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, 7 bis 9 Proz. Ester, Daucol: $C^{15}H^{24}(OH)^2$, und beträchtliche Mengen von Sesquiterpenen (Landsberg, Richter).

Das Daucol: $C^{15}H^{24}(OH)^2$, bildet seidenglänzende, bei 115 bis 116° schmelzende Nadeln (Richter).

Chenopodiumsamenöl, zu 0,8 bis 1 Proz. in den Samen von *Chenopodium ambrosioides var. anthelmintica* enthalten, ist schwach linksdrehend; spez. Gew. 0,973 bis 0,981 bei 15°. Dasselbe enthält 62 bis 70 Proz. Ascaridol: $C^{10}H^{16}O^2$, ein widerlich riechendes, bei 80 bis 84° (5 mm Druck) siedendes Liquidum vom spez. Gew. 1,008 bei 15°, und etwa 22 Proz. Cymol: $C^{10}H^{14}$.

Das aus dem Kraut mit den Samen gewonnene Öl hat ein spez. Gew. von 0,93 bis 0,95, enthält 45 bis 50 Proz. Ascaridol und 45 bis 50 Proz. Kohlenwasserstoffe (Schimmel & Co.).

Monodoraöl, aus den Samen der afrikanischen *Monodora grandiflora* dargestellt, hat ein spez. Gew. von 0,8574 bei 15°. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -46^0$. Der Hauptbestandteil desselben ist Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Außerdem enthält es Cymol: $C^{10}H^{14}$, Camphen: $C^{10}H^{16}$, Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$, eine flüssige Verbindung $C^{10}H^{16}O$ und andere sauerstoffhaltige Stoffe (Leimbach).

Nelkenöl.

Oleum Caryophyllorum.

Geschichtliches. Das Nelkenöl ist im reinen Zustande zuerst von Valerius Cordus 1540 dargestellt. Das Eugenol wurde von Bonastre 1827, das Caryophyllen von Liebig und Ettling 1834 daraus isoliert. Beide Bestandteile haben dann bis in die neueste Zeit häufig den Gegenstand von Untersuchungen gebildet.

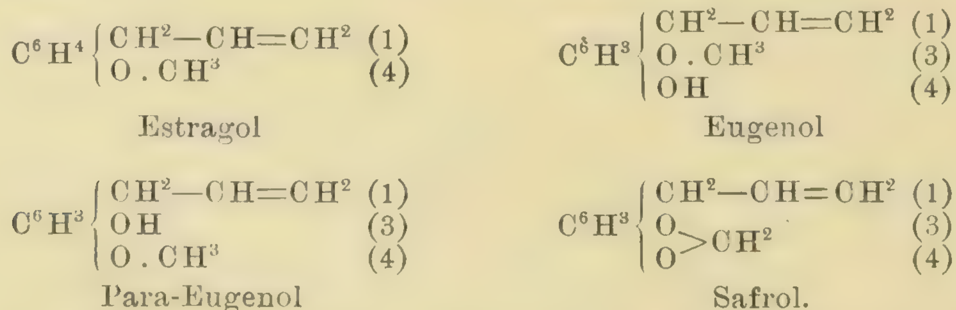
Die getrockneten Blütenknospen des Nelkenbaums, *Caryophyllus aromaticus*, welche als Gewürznelken in den Handel kommen, enthalten bis zu 20 Proz. ätherischen Öls. Letzteres wird daraus, teils durch Destillation mit Wasserdämpfen, teils durch Extraktion mittels Petroleumäther gewonnen. Das Nelkenöl bildet im frisch rektifizierten Zustande ein blaßgelbliches, allmählich sich gelb bis bräunlich färbendes, dickflüssiges, optisch inaktives oder schwach linksdrehendes Liquidum, welches in hohem Grade den Geruch und den brennenden Geschmack der Gewürznelken besitzt. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 1,060 und 1,070. Es siedet bei ungefähr 250°. In Alkohol von

90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis; mit Schwefelkohlenstoff liefert es ein trübes Gemisch.

Das Nelkenöl besteht hauptsächlich (80 bis 90 Proz.) aus Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, dem wechselnde Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 259° siedenden Terpens der Formel $C^{15}H^{24}$: Caryophyllen, beigemengt sind. Letzterer Kohlenwasserstoff geht bei der Destillation mit Wasserdämpfen meist zuerst über; wegen seines im Vergleich zum Eugenol niedrigen spez. Gew. (0,9085 bei 15°) pflegt dieser Teil des Nelkenöls als leichtes Nelkenöl, wegen seiner geringen Reaktionsfähigkeit auch wohl als indifferentes Nelkenöl bezeichnet zu werden. Zur Trennung dieses Kohlenwasserstoffs vom Eugenol, bzw. zur Reindarstellung letzterer Verbindung schüttelt man das Nelkenöl mit starker Kalilauge, hebt nach der Verdünnung mit Wasser das abgeschiedene Öl von der Lösung des Eugenolkaliums ab und zerlegt letzteres alsdann durch Salzsäure. Das ausgeschiedene Eugenol ist schließlich, nach dem Trocknen mit Chlorcalcium, im Wasserstoff- oder im Kohlensäurestrom zu rektifizieren.

Außer Eugenol und Caryophyllen enthält das Nelkenöl 2 bis 3 Proz. Aceteugenol: $C^{10}H^{11}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$ (s. unten), sowie anscheinend geringe Mengen von Acetsalicylsäure-Eugenol: $C^{10}H^{11}[C^{6}H^{4}(O.C^{2}H^{3}O)CO]O^{2}$ (H. Erdmann). Schimmel & Co. konstatierten ferner die Gegenwart kleiner Mengen von Benzoesäure-Methyläther: $C^{6}H^{5}—CO.OCH^{3}$, und von Methyl-Heptylketon: $CH^{3}—CO—C^{7}H^{15}$, Masson von Heptylalkohol: $CH^{3}—CH.OH—C^{5}H^{11}$ (Siedep. 157,5°), von Nonylalkohol: $CH^{3}—CH.OH—C^{7}H^{15}$, von Benzylalkohol: $C^{6}H^{5}.CH^{2}.OH$, und von Furfurolalkohol: $C^{5}H^{6}O^{2}$ (Siedep. 170,5°). Aus dem wässerigen Destillat der Gewürznelken isolierten Schimmel & Co. Methylalkohol: $CH^{3}.OH$, Methyl-Amylketon: $CH^{3}—CO—C^{5}H^{11}$, vom Siedep. 151 bis 152° und Furfurol: $C^{5}H^{4}O^{2}$ (s. S. 1000).

Das Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, kommt als Hauptbestandteil nicht nur im Gewürznelkenöl vor, sondern auch im Nelkenstielöl, Pimentöl, Bayöl, Weißzimtöl, Massoyrindenöl, Culilawanöl, Zimtknospenöl (*Flores Cassiae*), Zimtwurzel- und Zimtblätteröl. In kleiner Menge findet es sich im Ceylon-Zimtöl, Sassafrasöl, Camphoröl, Basilicumöl, Asarumöl, Calmusöl und dem Öl der Rinde von *Dicypellium caryophyllatum (Cassia caryophyllata)* und in vielen anderen ätherischen Ölen. Es ist eine farblose, an der Luft sich bräunende, stark lichtbrechende Flüssigkeit vom Geruch und Geschmack des Nelkenöls. Es siedet bei 247,5°. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 1,073. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol, Äther, Eisessig und in Kalilauge. Seiner chemischen Natur nach ist das Eugenol als ein einatomiges Phenol zu betrachten, welches in naher Beziehung zum Estragol und Safrol (siehe S. 1340) steht:



Infolge dieses phenolartigen Charakters fungiert das Eugenol als eine schwache einbasische Säure — Nelkensäure, Eugensäure —, welche mit Basen zum Teil kristallisierbare Salze liefert, deren Lösungen durch Eisen-

chlorid violettblau gefärbt werden. Die gleiche Färbung ruft Eisenchlorid auch in einer alkoholischen Lösung von Eugenol und von Nelkenöl hervor.

Wird das Nelkenöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure (10 : 1) geschüttelt, so nimmt es allmählich eine tiefblaue Farbe an; ein größerer Zusatz von Schwefelsäure verursacht eine purpurrote Färbung. Bromdampf verursacht ebenfalls eine blaue bis violette Färbung, wenn er mit Nelkenöl, welches in dünner Schicht auf der Innenwand eines Reagenzglases ausgebreitet ist, in Berührung kommt. Wird Eugenol oder Nelkenöl mit dem doppelten Volum konzentrierter Schwefelsäure kurze Zeit im Wasserbade erhitzt, die Lösung dann mit Wasser verdünnt und mit Baryumcarbonat neutralisiert, so wird das Filtrat durch Eisenchlorid blau gefärbt. Mit Salpetersäure erhitzt, liefert das Eugenol Oxalsäure und ein rotbraunes Harz; mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure erwärmt, Kohlensäureanhydrid, Wasser und Essigsäure. Kaliumpermanganat führt das Eugenol in alkalischer Lösung in Vanillin (s. S. 1136) und Vanillinsäure über. Mit Kalihydrat geschmolzen, zerfällt das Eugenol in Protocatechusäure (s. S. 1191) und Essigsäure. In Kalilauge löst es sich und erstarrt alsbald zu einer kristallinischen Masse von Eugenolkalium: $C^{10}H^{11}KO^{2}$. Jodalkyle verwandeln letztere Verbindung in Alkyleugenole. Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^{3})O^{2}$, welches im Asarumöl, Para-Cotorindenöl, Bayöl, Culilawanöl, Citronellöl, Boldoblätteröl, japanischen Calmusöl usw. enthalten ist, siedet bei 245°, Äthyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^{2}H^{5})O^{2}$, bei 254°.

Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Eugenol in Aceteugenol: $C^{10}H^{11}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$, über, welches bei 30° schmilzt und bei 270° siedet. Wird das Eugenol (5 g) mit Natronlauge (20 g von 15 Proz.) und Benzoylchlorid (6 g) geschüttelt, so scheidet sich Benzoyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^{7}H^{5}O)O^{2}$, aus, welches nach dem Ausscheiden mit Wasser leicht aus Alkohol umkristallisiert werden kann. Farblose, geruchlose, bei 70,5° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Das entsprechende Cinnamyleugenol: $C^{10}H^{11}(C^{9}H^{7}O)O^{2}$, schmilzt bei 90 bis 91°.

Eugenolcarbinol: $C^{10}H^{11}(CH^{2}.OH)O^{2}$, soll durch Einwirkung von Formaldehyd auf Eugenol erhalten werden. Weiße, bei 37° schmelzende, in Wasser schwer lösliche Kristalle (Bayer & Co.).

Eugenolacetamid: $C^{10}H^{11}(CH^{2}—CO.NH^{2})O^{2}$, welches arzneilich empfohlen ist, wird erhalten beim Vermischen des Einwirkungsprodukts des Monochloressigsäure-Äthyläthers auf Eugenolkalium mit starkem, alkoholischem Ammoniak. Glänzende, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 110° schmelzende Blättchen (Höchster Farbwerke).

Eugenolcarbonat: $[C^{6}H^{3}(C^{3}H^{5})(O.CH^{3})O]^{2}CO$, durch Einleiten von $COCl^{2}$ in wässerige Eugenolnatriumlösung dargestellt, bildet farblose, bei 93 bis 94° schmelzende Kristalle (v. Heyden).

Eugenolphosphorsäure: $C^{6}H^{3}(C^{3}H^{5})(O.CH^{3})O.PO(OH)^{2}$, wird durch Einwirkung von $POCl^{3}$ auf Eugenol und darauffolgendes Zerlegen des hierbei gebildeten Chlorids mit Wasser dargestellt. Kristallisiert wasserhaltig aus Äther in feinen, bei 46 bis 50° schmelzenden Nadeln, wasserfrei aus Benzol in derben, bei 105° schmelzenden Prismen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Böhringer).

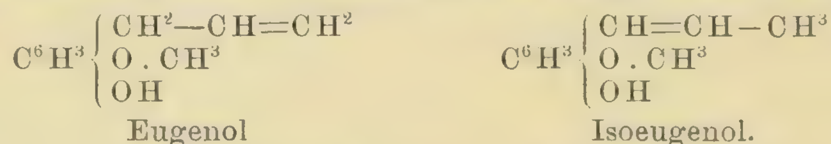
Beim Eintröpfeln von Brom (3 Mol.) in ein abgekühltes Gemisch gleicher Volume Eugenol und Äther entsteht eine allmählich erhärtende Masse, die, mit Alkohol gewaschen und dann aus siedendem Alkohol umkristallisiert, farblose, bei 118 bis 119° schmelzende Tafeln: $C^{6}HBr^{2}.C^{3}H^{5}Br^{2}(O.CH^{3})OH$, liefert. Beim Behandeln mit Zinkstaub in heißer, alkoholischer Lösung geht

diese Verbindung in das bei 59° schmelzende Dibromeugenol: $C^6HBr^2 . C^3H^5(O.CH^3)OH$, über.

Monojodeugenol: $C^{10}H^{11}JO^2$, entsteht als eine weiße, geruchlose, bei 150° schmelzende Masse, beim Eintragen von Jod (1 Mol., in Jodkalium gelöst) in die wässerige Lösung von Eugenolkalium (1 Mol.), welche mit etwas Sodalösung versetzt ist.

Durch gleichzeitige Einwirkung von Natrium und Kohlensäureanhydrid geht das Eugenol in die Natriumverbindung der in Wasser wenig löslichen, bei 124° schmelzenden Eugetinsäure: $C^{10}H^{11}O^2 . CO . OH$, über.

Isoeugenol entsteht beim Erhitzen von Methylferulasäure mit Ätzkalk. Siedep. 258 bis 262°, spez. Gew. 1,08 bei 18°; Eisenchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Isoeugenols nur eine hellgrüne Farbe hervor:



$$C^6H^3\begin{cases} CH^2{-}CH{=}CH^2 \\ O.CH^3 \\ OH \end{cases} \qquad C^6H^3\begin{cases} CH{=}CH{-}CH^3 \\ O.CH^3 \\ OH \end{cases}$$

Eugenol Isoeugenol.

Das Isoeugenol, welches sich in kleiner Menge in dem Muskatnußöl und im Ylang-Ylangöl findet, wird auch durch Umlagerung von Eugenol erhalten, indem Eugenol mit 3 bis 4 Tln. KOH und wenig Wasser rasch auf 220° erhitzt wird (Einhorn). Auch durch Kochen von Eugenolphosphorsäure mit alkoholischer Kalilauge (Böhringer), oder durch 20stündiges Kochen von 32 g Eugenol mit 230 g Amylalkohol und 23 g Natrium (Gassmann) wird Isoeugenol gebildet.

Das Nelkenöl dient wegen seines angenehmen Geruchs zum Parfümieren von Zahnpulvern, Zahntinkturen usw.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Nelkenöls ergibt sich durch die Farbe, den Geruch, den Geschmack, das spez. Gew. (nicht unter 1,06), die schwache Linksdrehung, den ziemlich konstanten Siedep. (250°), durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (s. oben), sowie in 2 Tln. Alkohol von 70 Proz. Ein Zusatz von Terpentinöl würde das spez. Gew. und die Löslichkeit in Alkohol vermindern. Das aus den Nelkenstielen dargestellte ätherische Öl (Ausbeute 6 Proz.[1]) unterscheidet sich in dem Geruch und dem Geschmack kaum von dem echten Nelkenöl. Sein spez. Gew. ist etwas niedriger (1,055 bis 1,065 bei 15°). Mit Nelkenöl geschütteltes heißes Wasser zeige nach dem Erkalten keine saure Reaktion und werde durch Eisenchlorid nicht blau oder violett gefärbt.

Der Eugenolgehalt des Nelkenöls (im Minimum 80 Proz.) läßt sich annähernd ermitteln, wenn man in einem graduierten Zylinder 10 ccm desselben mit 30 ccm Natronlauge von 15 Proz. tüchtig schüttelt, die Mischung hierauf mit 50 ccm Wasser verdünnt und dann nach vollständiger Klärung (nötigenfalls unter Zusatz von 10 ccm Petroleumäther, s. S. 1072) das Volum des Ungelösten abliest.

Genauer läßt sich der Eugenolgehalt des Nelkenöls in folgender Weise ermitteln: 5 g Nelkenöl werden in einem Becherglase mit 20 g Natronlauge von 15 Proz. ½ Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, das Gemisch wird alsdann noch warm in einen Scheidetrichter gebracht und nach der Abscheidung der Sesquiterpene die wässerige Eugenolnatriumschicht in das Becherglas zurückfließen gelassen. Die im Scheidetrichter zurückgebliebenen Sesquiterpene werden hierauf noch zweimal mit je 5 ccm Natronlauge von

[1]) In dem Nelkenstielöl fanden v. Soden und Rojahn eine geringe Menge Naphtalin: $C^{10}H^8$; Deussen beobachtete darin 0,1 Proz. einer in Alkohol unlöslichen, bei 146° schmelzenden Verbindung $(C^{21}H^{30}O)^5$.

15 Proz. geschüttelt und die Laugen mit der Eugenolnatriumlösung vereinigt. Zu letzterer fügt man alsdann 6 g Benzoylchlorid und schüttelt um, wobei sich die Bildung von Benzoyleugenol sogleich unter starker Erwärmung vollzieht. Die letzten Anteile unangegriffenen Benzoylchlorids zersetzt man durch kurzes Erwärmen im Wasserbade.

Nach dem Erkalten filtriert man die über dem erstarrten Benzoyleugenol befindliche Flüssigkeit durch ein gewogenes Filter ab, spült die etwa auf das Filter gelangten Kriställchen mit etwa 50 ccm Wasser wieder in das Becherglas und erwärmt unter sanftem Umschwenken. Diese Behandlung wird mit dem wiedererstarrten Benzoyleugenol noch zweimal mit je 50 ccm Wasser wiederholt. Schließlich wird das feste Benzoyleugenol auf demselben Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100^0 im Wägegläschen zur Wägung gebracht. 268 Tle. Benzoyleugenol entsprechen 164 Tln. Eugenol (H. Thoms).

Die *Pharm. germ. Ed. IV.* läßt als *Oleum Caryophyllorum* reines Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, anwenden. Dasselbe soll bei $247{,}5^0$ sieden und ein spez. Gew. von 1,072 bis 1,074 besitzen. 1 g Eugenol soll sich ferner in einem Gemisch von 26 ccm Wasser und 4 ccm Natronlauge von 15 Proz. sowie in 2 g Alkohol von 70 Proz. klar auflösen. Im übrigen soll es das Verhalten des naturellen Nelkenöls (s. oben) zeigen.

Das **Nelkenpfefferöl, Pimentöl,** *Oleum Pimentae*, *Oleum Amomi*, aus den Früchten von *Myrtus Pimenta* s. *Pimenta officinalis* dargestellt (Ausbeute 3,5 Proz.), ist dem Nelkenöl ähnlich. Es enthält als hauptsächlichsten Bestandteil Eugenol, gemengt mit Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$. Sein spez. Gew. ist 0,971 bei 15^0. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis.

Das Pimentöl ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -11^0$. Schimmel & Co. isolierten daraus, außer obigen Verbindungen, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, und Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$.

Bayöl, *Oleum Myrciae*, wird aus den Blättern des in Westindien heimischen Baybaumes, *Pimenta* s. *Myrcia acris*, gewonnen (2 bis 2,5 Proz.). Dasselbe hat ein spez. Gew. 0,975 bis 0,990 bei 15^0. Außer Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, enthält das Bayöl Para-Allylphenol: $C^6H^4\left\{\begin{array}{l} CH^2-CH=CH^2 \\ OH \end{array}\right.$ (1, 4), Chavicol, vom Siedep. 237^0, Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$ (Methylchavicol), Citral: $C^{10}H^{16}O$, Links-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Myrcen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 67 bis 68^0 (bei 20 mm Druck) siedendes, eigenartiges Terpen vom spez. Gew. 0,8023. Das Myrcen, welches als „olefinisches Terpen“ die Kohlenstoffatome in offener Kette enthält, ist sehr leicht veränderlich; es polymerisiert schon nach wenigen Tagen zu einem dicken Öl (Power, Kleber).

Das Öl der Früchte von *Amomum mala* hat ein spez. Gew. von 0,902 bei 15^0. Es enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$.

Weißzimtöl, *Oleum Canellae,* ist zu 1 Proz. in der Rinde von *Canella alba* enthalten. Dasselbe hat ein spez. Gew. von 0,920 bis 0,930 bei 15^0 und erinnert im Geruch an Nelken- und Cajeputöl. Es enthält —-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Meyer, v. Reiche, Brun, Williams).

Betelblätteröl, *Oleum Betel foliorum,* das ätherische Öl der getrockneten Blätter von *Piper Betel* (0,55 Proz.), zeigt bräunliche Farbe, eigenartigen Geruch und brennenden Geschmack. Es hat ein spez. Gew. von 1,024 bei 15^0. Es besteht zu $^3/_4$ aus Para-Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Betelphenol, vom Siede-

punkt 254 bis 255° (s. S. 1348), und zu ¼ aus einem zwischen 250 und 260° siedenden Sesquiterpen, Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (Bertram, Gildemeister). Das Para-Eugenol (Betelphenol) besitzt einen eigenartigen, von dem Eugenol ganz verschiedenen Geruch. In alkoholischer Lösung wird es durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt. Benzoyl-para-Eugenol: $C^{10}H^{11}(C^{7}H^{5}O)O^{2}$, schmilzt bei 49,5°.

Bei einer neueren Untersuchung des Betelöls isolierten Schimmel & Co. daraus auch 1,8 bis 2 Proz. Allyl-Brenzcatechin: $C^{6}H^{3}(OH)^{2}.CH^{2}—CH=CH^{2}$ (1, 3, 4) vom Schmelzp. 48 bis 49°, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^{3})O^{2}$, und Caryophyllen: $C^{15}H^{24}$. Cadinen: $C^{15}H^{24}$, wurde nicht beobachtet.

Das ätherische Öl der frischen Betelblätter besitzt nur ein spez. Gew. von 0,966 bei 18°. Es enthält etwa 50 Proz. phenolartiger Stoffe, die sich im wesentlichen aus Para-Allylphenol: $C^{6}H^{4}\begin{cases} CH^{2}—CH=CH^{2} \\ OH \end{cases}$ (1, 4), Chavicol, zusammensetzen, und 50 Proz. Kohlenwasserstoffe, von 175 bis 265° siedend (Eykman).

Das Chavicol bildet eine farblose, ölige, betelartig riechende, bei 237° siedende Flüssigkeit, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blau gefärbt wird.

Massoyöl der Rinde von *Massoia aromatica* (7 Proz.) hat ein spez. Gew. von 1,05 bei 15°. Es enthält 75 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$. Der in Natronlauge unlösliche Teil desselben enthält, neben Pinen, Limonen und Dipenten, Safrol: $C^{10}H^{10}O^{2}$ (Schimmel & Co., Wallach).

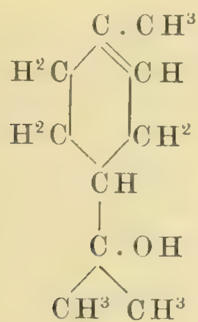
Cajeputöl, *Oleum Cajeputi.* Das Cajeputöl wird auf den Molukken durch Destillation der Blätter von *Melaleuca Leucadendron, M. Cajeputi, M. minor* und anderen zur Familie der Myrtaceen gehörenden, strauchartigen Melaleucaarten gewonnen. Infolge eines geringen Kupfergehalts, welcher teils durch die Destillationsgefäße, teils durch die zum Versand dienenden kupfernen Flaschen in das Öl gelangt, besitzt dasselbe meist eine grünliche Farbe. Durch erneute Destillation mit Wasser (s. *Ol. terebinth. rectif.*, S. 1306) kann dasselbe leicht von Kupfer befreit und in ein farbloses Liquidum verwandelt werden. Das Cajeputöl bildet je nach dem Grade der Reinheit eine farblose oder grünliche, leicht bewegliche, schwach linksdrehende: $[\alpha]_D = -0,1$ bis 2°, Flüssigkeit von durchdringendem, campherartigem Geruch und brennend campherartigem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,919 und 0,930, im Mittel beträgt es 0,925. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Mit Schwefelkohlenstoff ist es nicht klar mischbar. Das Cajeputöl enthält als überwiegenden Bestandteil Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Cajeputol), eine bei 176° siedende, bei niederer Temperatur (+ 1°) erstarrende, optisch inaktive Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,930 bei 15°, der wechselnde Mengen von Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, und von —-Pinen: $C^{10}H^{16}$, beigemischt sind (Wallach, Voiry).

Das Cineol: $C^{10}H^{18}O$, kommt sehr verbreitet in den ätherischen Ölen vor. Es bildet den Hauptbestandteil des Wurmsamenöls (s. dort), des Cajeputöls (Cajeputol) und des Eucalyptusöls (Eucalyptol, s. S. 1327). Beim Sättigen mit trockenem Chlorwasserstoffgas liefert das erwärmte Cineol oder das erwärmte Cajeputöl kristallisierbares Dipentenchlorhydrat: $C^{10}H^{16} + 2HCl$. Leitet man dagegen unter Abkühlung trockenes Chlorwasserstoffgas in Cineol oder Cajeputöl, welche mit dem gleichen Volumen Ligroin gemischt sind, ein, so scheiden sich weiße Kristalle von Cineolhydrochlorid: $C^{10}H^{18}O.HCl$, aus. Bei Berührung mit Wasser zerfällt letztere Verbindung in ihre Komponenten. Bromwasserstoff erzeugt unter den gleichen Bedin-

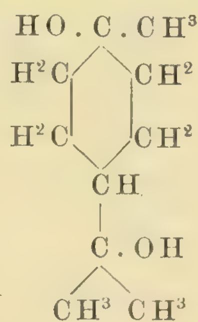
gungen die sehr charakteristische, bei 56 bis 57° schmelzende Verbindung $C^{10}H^{18}O \cdot HBr$. Über das Verhalten des Cineols gegen HCl und HBr in Eisessiglösung s. S. 1309. Mit Brom vereinigt sich das mit dem gleichen Volumen Petroleumäther verdünnte und sorgfältig abgekühlte Cineol zu einem kristallinischen, wenig beständigen Dibromid $C^{10}H^{18}OBr^2$, welches beim Erhitzen mit Wasser sich in Bromwasserstoff, Wasser und Cymol spaltet. Gepulvertes Jod löst sich bei 50° leicht in Cineol oder in Cajeputöl (1 : 5) auf; beim Abkühlen erstarrt die Mischung zu einem Kristallbrei: $C^{10}H^{18}O \cdot J^2$. Die gleiche Verbindung scheidet sich in grünen, metallglänzenden Kriställchen aus, wenn man Cajeputöl oder Cineol mit einer gesättigten wässerigen Jod-Jodkaliumlösung schüttelt. Letzteres Verhalten dient zur Erkennung und Abscheidung des Cineols. Dieses Jodadditionsprodukt ist wenig beständig; durch alkoholische Kalilösung wird Cajeputol regeneriert (Wallach).

Auch mit Jodol: $C^4J^4 \cdot NH$ (s. dort), vermag sich das Cineol zu einer kristallisierbaren Verbindung zu vereinigen. Löst man daher 0,01 bis 0,05 g Jodol durch Schütteln in 3 bis 15 Tropfen eines cineolhaltigen ätherischen Öls auf und läßt diese klare Lösung 24 Stunden lang stehen, so scheiden sich Kristalle aus, welche nach dem Abgießen des Öls und Abwaschen mit Petroleumäther beim Erhitzen mit Kalilauge den Geruch nach Cineol entwickeln (Hirschsohn).

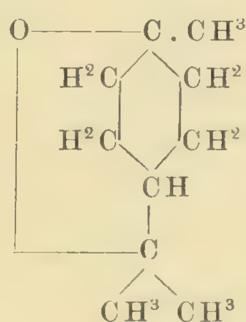
Sättigt man Cajeputol bei sorgfältiger Abkühlung mit Jodwasserstoff, so resultieren weiße Kristalle von Dipentendihydrojodid: $C^{10}H^{16} + 2HJ$, aus denen sich durch Erwärmen mit Anilin das bei 181° siedende Dipenten (Cajeputen): $C^{10}H^{16}$, darstellen läßt. Durch wiederholte Destillation mit Phosphorsäureanhydrid wird das Cineol ebenfalls in Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Cajeputen, Cinen) verwandelt. Wird Cineol mit Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 2 Vol. H^2O) gekocht, so geht es in ein Gemisch von Terpenen: Terpinolen, Terpinen und Dipenten, über. Umgekehrt läßt sich Cineol aus Terpineol: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1313), und Terpin: $C^{10}H^{20}O^2$ (s. S. 1312), durch mehrstündiges Kochen mit Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. gewinnen:



Terpineol



Terpin



Cineol.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert das Cineol CO^2, Essigsäure, Oxalsäure und Cineolsäure: $C^{10}H^{16}O^5$, welche farblose, bei 196 bis 197° schmelzende Kristalle bildet. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht die Cineolsäure in ein bei 77 bis 78° schmelzendes Anhydrid $C^{10}H^{14}O^4$ über, welches bei der trockenen Destillation in CO, CO^2 und Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$ (s. S. 1304), zerfällt. Durch Erhitzen mit Wasser auf 160 bis 165° wird die Cineolsäure in Cinensäure: $C^9H^{16}O^3$, und CO^2 gespalten; Schmelzp. 84°.

Mit dem Cajeputöl stimmt in den Eigenschaften überein das durch Destillation der Blätter von *Melaleuca viridiflora* dargestellte Niaouliöl, sowie das aus anderen Melaleucaarten erhältliche ätherische Öl. Das gleiche gilt von dem aus *Osmitopsis asteriscoides* (Kap der guten Hoffnung) gewonnenen Öl.

Das Cajeputöl findet eine beschränkte Anwendung als innerliches und äußerliches Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Cajeputöls ergibt sich durch das Äußere, den Geruch, das spez. Gew. und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. Zum Nachweis des Kupfers schüttele man das Öl mit erwärmter verdünnter Salzsäure und prüfe die erzielte Lösung nach den im I. anorg. Tl., S. 984 u. f. angegebenen Methoden. Meist dokumentiert sich der Kupfergehalt bereits durch die rötlichbraune Färbung, welche das Cajeputöl annimmt, wenn es mit salzsäurehaltiger Ferrocyankaliumlösung geschüttelt wird.

Zur Bestimmung des Cineolgehalts vermischt man 10 ccm Cajeputöl mit 20 ccm wässeriger Resorcinlösung von 50 Proz. und verrührt die entstehende Kristallmasse: $C^{10}H^{18}O + 2\,C^6H^4(OH)^2$, zu einem gleichmäßigen Brei. Letzterer ist mit der Saugpumpe scharf abzusaugen, hierauf zwischen Fließpapier sorgfältig abzupressen und die abgepreßte Masse in einem graduierten Zylinder durch vorsichtiges Erwärmen mit Natronlauge zu zersetzen. Nach dem Erkalten ist schließlich das Volum des abgeschiedenen Cineols abzulesen (Schimmel & Co.).

Die südaustralischen Cajeputöle haben ein niedrigeres spez. Gew. als das von den Molukken: 0,873 bis 0,890; dieselben sind rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +8$ bis 32^0 (Schimmel & Co.).

Thymianöl.

Oleum Thymi.

Das blühende Kraut von *Thymus vulgaris* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,5 Proz. eines rotbraunen ätherischen Öls, welches bei der Rektifikation farblos wird. Das rektifizierte Thymianöl ist ein farbloses, allmählich gelb werdendes, dünnflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum von angenehm eigenartigem Geruch und brennend campherartigem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt bei 15^0 zwischen 0,910 und 0,930. Es löst sich in $^1/_2$ bis 1 Tl. Alkohol von 90 Proz. Das mit $^1/_2$ Vol. Alkohol gemischte Thymianöl wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung im auffallenden Licht grünschwarz, im durchfallenden Licht braunschwarz gefärbt. Das Thymianöl ist im wesentlichen ein Gemenge von Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Links-Pinen (Thymen): $C^{10}H^{16}$, mit Thymol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1096). Die Menge des vorhandenen Thymols ist eine sehr wechselnde; bisweilen beträgt sie nahezu die Hälfte des Thymianöls. In letzterem Fall scheidet es sich bisweilen in der Kälte daraus ab. Manche deutsche und französische Thymianöle enthalten neben Thymol auch etwas Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1101), sowie Ester des Borneols und Linalools (Schimmel & Co., Labbé). Ob das Thymianöl Menthen: $C^{10}H^{18}$ (s. S. 1358), enthält, wie Labbé angibt, ist noch zweifelhaft.

Das Thymianöl dient zur Darstellung von Thymol, sowie als Zusatz zu Linimenten, Riechpulvern usw.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Thymianöls ergibt sich durch den Geruch, das spez. Gew. und die Löslichkeit in Alkohol: $^1/_2$ bis 1 Tl. Alkohol von 90 Proz., 3 Tln. von 80 Proz. Thymolarmes oder von Thymol befreites Öl besitzt ein niedrigeres spez. Gew. und gibt an Natronlauge wenig oder gar nichts ab. Der Gehalt des Thymianöls an Thymol (wenigstens 20 Proz.) läßt sich annähernd durch Schütteln desselben mit Natronlauge bestimmen (s. S. 1098).

Das ätherische Öl von *Thymus camphoratus* (spez. Gew. 0,904) enthält Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$; das ätherische Öl von *Thymus capitatus* (spez. Gew. 0,901)

enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Cymol: $C^{10}H^{14}$, Thymol: $C^{10}H^{14}O$, Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$, und Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (Schimmel & Co.).

Monardaöl, das ätherische Öl des Krautes der nordamerikanischen Labiate *Monarda punctata*, enthält nach Schröter 50 Proz. eines linksdrehenden, gegen 176° siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, etwa 25 Proz. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, und 25 Proz. andere Bestandteile, unter denen sich eine Verbindung $C^{10}H^{18}O$ befindet. Nach Kremers enthält das Monardaöl 60 Proz. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, viel Cymol: $C^{10}H^{14}$, wenig Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$, und Linalool: $C^{10}H^{18}O$. Spez. Gew. 0,936 bei 15°.

Das Öl der *Monarda didyma* vom spez. Gew. 0,902 enthält nach Brandel weder Thymol, noch Carvacrol. Das Öl der Blüten von *Monarda fistulosa* hat ein spez. Gew. von 0,959, das der Blätter von 0,924. Diese Öle enthalten nach Brandel und Kremers Thymochinon: $C^{10}H^{12}O^{2}$, und Thymohydrochinon: $C^{10}H^{12}(OH)^{2}$ (s. S. 1098). Das Öl von *Monarda citriodora* vom spez. Gew. 0,944 enthält Cymol: $C^{10}H^{14}$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, und 65 Proz. Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$, sowie Thymohydrochinon: $C^{10}H^{12}(OH)^{2}$, (Brandel).

Ptychotisöl, das ätherische Öl der Samen einer ostindischen Umbellifere, *Ptychotis ajowan* (Ausbeute 3 Proz.), enthält reichliche Mengen von Thymol: $C^{10}H^{14}O$, sowie Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Terpene. Spez. Gew. 0,900 bis 0,930 bei 15° (Stenhouse, Haines).

Pfefferminzöl.

Oleum Menthae piperitae.

Das getrocknete Kraut von *Mentha piperita* liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Proz. ätherischen Öls. Die wildwachsende Pflanze liefert nur ein sehr wenig geschätztes Öl; auch die Qualität und Quantität des aus der kultivierten Pflanze dargestellten Öls wird wesentlich beeinflußt von der Kulturform derselben und von der Beschaffenheit des betreffenden Materials. So liefern z. B. die Blätter und die blühenden Zweigspitzen ein wesentlich feineres Öl, wenn vor der Destillation die Stengel und die beschädigten Blätter, sowie beigemengte Unkräuter, z. B. *Erigeron canadense* und *Erechthites hieracifolia*, davon sorgfältig entfernt werden. Dies ist noch mehr der Fall, wenn die sorgfältig sortierten Blätter usw. im frischen Zustande zur Destillation gelangen.

Das meiste Pfefferminzöl wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika, in Japan, England und Frankreich gewonnen. Kleinere Mengen werden auch in Deutschland, Italien und Rußland dargestellt. Das in Amerika und in Europa produzierte Pfefferminzöl stammt von Varietäten der *Mentha piperita*, von denen besonders zwei in Betracht kommen, „*black mint*“ von *M. piperita var. vulgaris* und „*white mint*“ von *M. piperita var. officinalis*. Erstere ist härter und gibt eine größere Ölausbeute, letztere gibt eine kleinere Ölausbeute, jedoch ist die Qualität des Öles eine bessere.

Die Ernte der Pfefferminze beginnt in der zweiten Hälfte des August, wenn die Pflanze in voller Blüte steht, und dauert bis Mitte September. Die abgeschnittene Pfefferminze wird zum Teil vor dem Destillieren etwas getrocknet, zum Teil auch direkt frisch destilliert. Nach Charabot und Hébert findet durch systematische Entfernung des Blütenstandes eine Anreicherung der Pflanze an ätherischem Öl statt. Auch enthalten die im Schatten gewachsenen Pflanzen weniger Öl als die, welche direkt der Sonne

ausgesetzt waren. In den Blütenständen wird ein Teil des Menthols zu Menthon oxydiert.

Je nach dem Ursprung und der dadurch zum Teil bedingten verschiedenen Qualität unterscheidet man im Handel englisches, amerikanisches, deutsches und japanisches Pfefferminzöl. Von diesen Ölen ist das englische, und zwar besonders das Mitchamöl, das Lincolnshireöl und das Cambridgeöl, am meisten geschätzt. In Amerika wird namentlich in den Staaten Newyork, Ohio und Michigan die Pfefferminzkultur und die Pfefferminzöldestillation im großen Maßstab betrieben. Eines besonderen Renommees erfreuen sich die Marken von Hotchkiss, Todd, Parshall und Fritzsche Brothers.

Das Pfefferminzöl bildet ein farbloses oder blaßgelbliches oder blaßgrünliches, dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem, eigenartigem Pfefferminzgeruch und brennend campherartigem und gleichzeitig das Gefühl von Kälte auf der Zunge verursachendem Geschmack. Das spez. Gew. des englischen Pfefferminzöls schwankt bei 15° zwischen 0,900 und 0,910, das des amerikanischen zwischen 0,910 und 0,920. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proz.; mit Schwefelkohlenstoff gibt es nur eine trübe Mischung. Der polarisierte Lichtstrahl wird durch das Pfefferminzöl je nach der Handelssorte in verschieden starkem Maße nach links abgelenkt: englisches $[\alpha]_D = -22$ bis 33°, amerikanisches $[\alpha]_D = -18$ bis 32°, deutsches $[\alpha]_D = -25$ bis 33°. Das Pfefferminzöl besteht im wesentlichen aus einem flüssigen, verschiedene Terpene usw. enthaltenden Anteil und aus 30 bis 50 Proz. kristallisierbarem Menthacampher oder Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$. Die Kristalle letzterer Verbindung scheiden sich bisweilen in der Kälte direkt aus dem Öl, leichter noch aus den höher siedenden Anteilen desselben ab. Das japanische Pfefferminzöl, das sogenannte Pohoöl oder die Pohoessenz, welches aus einer Varietät von *Mentha arvensis* gewonnen wird, besteht fast nur aus Menthol, da die flüssigen Anteile desselben (etwa 50 Proz.) durch Auskristallisierenlassen des Menthols bei niedriger Temperatur und darauffolgendes Abtropfenlassen entfernt werden.

Der flüssige Anteil des Pfefferminzöls besteht aus einem Gemisch von Pinen: $C^{10}H^{16}$, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Cadinen: $C^{15}H^{24}$. Die meisten Pfefferminzöle enthalten in dem flüssigen Anteil auch beträchtliche Mengen (etwa 12 Proz.) von Menthon: $C^{10}H^{18}O$ (siehe unten), und von Essigsäure- und Isovaleriansäure-Mentholäther: $C^{10}H^{19}.OC^2H^3O$ und $C^{10}H^{19}.OC^5H^9O$ (5 bis 12 Proz.) — Schimmel & Co. —.

Das amerikanische Pfefferminzöl enthält außer obigen Bestandteilen auch Spuren von Acetaldehyd, Valeriansäurealdehyd, Essigsäure und Valeriansäure, von Dimethylsulfid: $(CH^3)^2S$, und anderen Schwefelverbindungen, sowie kleine Mengen eines kristallinischen Lactons: $C^{10}H^{16}O^2$ (Power, Kleber).

Das französische Pfefferminzöl hat bei 15° ein spez. Gew. von 0,915 bis 0,920. Dasselbe erstarrt selbst bei — 17° nicht.

Das russische Pfefferminzöl hat bei 15° ein spez. Gew. von 0,910. Dasselbe enthält 51 Proz. Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, 4,8 Proz. Mentholester und 16,4 Proz. Menthon: $C^{10}H^{18}O$ (Schindelmeiser).

Wird das Pfefferminzöl mit wenig konzentrierter Schwefelsäure oder mit Chloral oder Chloralhydrat, namentlich salzsäurehaltigem, zusammengebracht, so tritt eine rotviolette Färbung auf (Jehn). Durch eine sehr geringe Menge Salpetersäure (50 Tropfen Öl, 1 Tropfen Salpetersäure) färbt es sich allmählich grün bis blaugrün. Mit dem Alter und bei längerer Aufbewahrung

im Licht verliert das Pfefferminzöl die Fähigkeit, jene Farbenerscheinung hervorzurufen. Versetzt man 1 ccm Eisessig mit 5 Tropfen Pfefferminzöl, so tritt bei gelindem Erwärmen oder nach längerem Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur eine intensiv blaue Färbung auf; im reflektierten Licht erscheint diese Lösung blutrot. Japanisches Pfefferminzöl zeigt diese durch einen in dem Pfefferminzöl enthaltenen flüchtigen, nicht näher bekannten Stoff verursachte Reaktion nicht (Flückiger). Gegen Salicylsäure und gegen Carbolsäure verhält sich das Pfefferminzöl in ähnlicher Weise. Wird die Lösung von 1 ccm Pfefferminzöl in 5 ccm Alkohol mit 0,5 g Zucker und 1 ccm Salzsäure erwärmt, so tritt eine blaue, violette oder blaugrüne Färbung ein (Ihl).

Das Pfefferminzöl dient als innerliches Arzneimittel, sowie zur Herstellung von Pfefferminztabletten, von Likören, von Zahn- und Riechmitteln usw.

Prüfung. Die meisten Anhaltspunkte für die Beurteilung des Wertes eines Pfefferminzöls liefert ein Vergleich des daraus dargestellten Ölzuckers (s. S. 1286) bezüglich des Geruchs und Geschmacks mit Ölzucker, welcher aus einem entsprechenden, notorisch echten Öl bereitet wurde. Einen weiteren Anhalt liefert das Äußere, das spez. Gew. und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz. (1 : 1). Jod löst sich in dem echten Öl ohne jede Einwirkung schnell auf. Über die allgemeinen Prüfungsmethoden s. S. 1285 u. f.

Gutes, nicht von Menthol befreites Pfefferminzöl kennzeichnet sich nach Schimmel & Co. durch folgendes Verhalten: Man fülle ein trockenes Reagenzgläschen fast vollständig mit dem zu prüfenden Pfefferminzöl und stelle dasselbe in eine aus gleichen Teilen Schnee und Kochsalz hergestellte Kältemischung. Ist das Öl rein, so wird es nach 10 bis 15 Minuten dick und undurchsichtig. Fügt man hierauf einige Kriställchen von Menthol zu, so verwandelt sich das Öl in kurzer Zeit in eine kristallinische Masse. Bleibt dagegen das Öl oder ein Teil davon flüssig, so kann man annehmen, daß ein Teil oder der Gesamtgehalt von Menthol bereits daraus entfernt ist.

Um das Menthol im Pfefferminzöl annähernd quantitativ zu bestimmen, kocht man nach Power und Kleber zur Verseifung der Mentholester 20 g desselben mit 30 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge in einem mit Rückflußkühler versehenen Kölbchen eine Stunde lang und titriert nach dem Erkalten die nicht verbrauchte Kalilauge mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator, zurück (s. S. 683). Jedes Cubikcentimeter der zur Verseifung gebrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,156 g Menthol, welches als Ester in dem Pfefferminzöl enthalten war (*E*).

Das verseifte Pfefferminzöl wird hierauf wiederholt mit viel Wasser ausgewaschen, dann eine Stunde lang mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreien Natriumacetats in einem Kölbchen gekocht, in dessen Öffnung ein als Rückflußkühler wirkendes langes Rohr eingepaßt ist. Nach dem Erkalten wird das acetylierte Öl wiederholt mit Wasser und verdünnter Sodalösung (1 : 20) gewaschen, alsdann, nach dem vollständigen Entsäuern, über Chlorcalcium getrocknet und filtriert. 8 bis 10 g (genau gewogen) dieses acetylierten Öls werden hierauf, wie oben angegeben, mit 50 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge verseift und das hierzu nicht verbrauchte Alkali durch Rücktitration mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure ermittelt.

Da jedes für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,156 g Menthol bzw. 0,198 g Mentholacetat entspricht, so muß, um den Prozentgehalt an Menthol in dem ursprünglichen (nicht acetylierten, aber von Estern befreiten) Öl zu ermitteln, für jedes für letztere Verseifung verbrauchte Cubikcentimeter Normal-Kalilauge 0,042 g (0,198 — 0,156) von der Menge des angewendeten acetylierten Öls in Abzug gebracht werden.

Hätten z. B. 10 g acetylierten Öls 30 ccm Normal-Kalilauge zur Verseifung erfordert, so ergibt sich der gesamte Gehalt (*G*) an Menthol (frei und als Ester vorhanden) als

$$G = \frac{30 \times 15{,}6}{10 - (30 \times 0{,}042)} = 53{,}5 \text{ Proz.}$$

Der Gehalt an freiem Menthol würde sich alsdann aus der Differenz der Prozente *G* und der Prozente *E* (s. oben) ergeben.

Die Gegenwart von Erigeronöl kennzeichnet sich im Pfefferminzöl durch den weniger feinen Geruch und Geschmack (s. oben), sowie auch durch die Verminderung der Löslichkeit in Alkohol von 70 Vol.-Proz., in welchem sich reines Pfefferminzöl 1 : 5 auflöst. Bei Gegenwart von 8 bis 13 Proz. Erigeronöl soll nach Vigier und Cloëz in der Kälte durch starke Kalilauge eine orangerote Färbung hervorgerufen werden.

Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$.

Mentholum, Links-Menthol, Methyl-, Isopropyl-Naphtenalkohol, Hexahydrothymol.

Das Menthol, welches der Träger des Geruchs und des kühlenden Geschmacks des Pfefferminzöls ist, wird daraus, besonders aus japanischem Pfefferminzöl, durch direktes Auskristallisierenlassen in der Kälte, meist nach vorhergegangenem Abdestillieren der Terpene, gewonnen. Dasselbe bildet farblose, glänzende, prismatische, dem hexagonalen System angehörende Kristalle von pfefferminzartigem Geruch und Geschmack. Es schmilzt bei 43° und siedet bei 212°. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Äther. Seine alkoholische Lösung dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links: $[\alpha]_D = -50^0$ in 10 proz. alkoholischer Lösung. Seiner chemischen Natur nach ist das Menthol ein sekundärer Alkohol (s. unten), welcher sich mit sauerstoffhaltigen Säuren zu zusammengesetzten Äthern verbindet. Die Halogenverbindungen des Phosphors, ebenso die Halogenwasserstoffsäuren führen es in die flüssigen Verbindungen $C^{10}H^{19}Cl$, $C^{10}H^{19}Br$ und $C^{10}H^{19}J$ über. Mit Phosphorsäureanhydrid oder Chlorzink destilliert, mit der zweifachen Menge $KHSO^4$ 6 bis 8 Stunden lang auf 180 bis 200° erhitzt oder mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, geht das Menthol je nach den Versuchsbedingungen in rechts- bzw. linksdrehendes, bei 165° siedendes Menthen: $C^{10}H^{18}$, über. Letztere Verbindung, welche nicht mehr pfefferminzartig riecht, liefert bei der Behandlung mit Brom ein Di- und ein Tetrabromid: $C^{10}H^{18}Br^2$ und $C^{10}H^{18}Br^4$, welche beim Erhitzen Bromwasserstoff und ein Terpen $C^{10}H^{16}$ bzw. Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefern. Durch Einwirkung von Amylnitrit und Salzsäure (s. S. 1308) geht das Menthen in ein bei 143° schmelzendes Nitrosochlorid: $[C^{10}H^{18}.NOCl]^2$, über.

Wird das Menthol vorsichtig mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert, so geht es in seiner Eigenschaft als sekundärer Alkohol in ein Keton, das Menthon: $C^{10}H^{18}O$, über, welches je nach den Versuchsbedingungen eine linksdrehende, rechtsdrehende oder optisch inaktive Flüssigkeit von schwach pfefferminzartigem Geruch bildet. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur das naturelle Links-Menthon in Rechts-Menthon (Rechts-Isomenthon) verwandelt. Das Menthon siedet bei 207° und hat bei 20° ein spez. Gew. von 0,896. Durch Einwirkung von Brom in Chloroformlösung geht das Menthon in das bei 80° schmelzende Dibrommenthon: $C^{10}H^{16}Br^2O$, über, welches durch Abspaltung von 2 HBr in Thymol: $C^{10}H^{14}O$, verwandelt werden kann. In seiner Eigenschaft als Keton verbindet sich das Menthon mit Hydroxylamin zu Menthonoxim:

$C^{10}H^{18}N.OH$. Das Rechts-Menthonoxim ist flüssig, das Links-Menthonoxim schmilzt bei 58°; durch Reduktion (Natrium in alkoholischer Lösung) gehen diese Oxime in Rechts- und Links-Menthylamin: $C^{10}H^{19}.NH^2$, über; stark basische, bei 205° siedende Flüssigkeiten. Durch Natriumamalgam wird das Links-Menthon wieder in Links-Menthol verwandelt. Da sich Links-Menthon in den meisten Pfefferminzölen in beträchtlicher Menge findet, so lassen sich dieselben an Menthol anreichern und hierdurch im Geruch und im Geschmack verbessern, wenn man deren ätherische Lösung mit Natrium und wenig Wasser behandelt: künstliches Menthol.

Neben naturellem Links-Menthol wird hierbei auch eine kleine Menge eines schwach rechtsdrehenden Isomenthols: $C^{10}H^{19}.OH$, welches bei 78 bis 81° schmilzt, gebildet. Durch Oxydation mit Chromsäure liefert das Isomenthol Rechts-Isomenthon: $C^{10}H^{18}O$ (E. Beckmann).

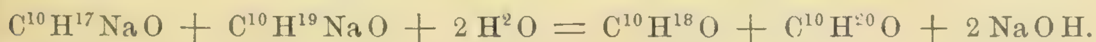
Künstliches Menthol wird ferner erhalten bei der Reduktion des Pulegons (s. S. 1362). Auch aus Thymol: $C^{10}H^{13}.OH$, ist dasselbe gewonnen worden. Wird Thymol bei 160°, bei Gegenwart von fein verteiltem Nickel, mit Wasserstoff behandelt, so wird ein Gemisch von isomeren Hexahydrothymolen: $C^{10}H^{19}.OH$, Thymomentholen, gebildet (Brunel). Aus diesem Gemisch sind von Pickard und Littlebury zwei racemische Thymomenthole vom Schmelzp. 25° und 48 bis 50° isoliert. Aus dem Thymomenthol vom Schmelzp. 25° konnte durch Überführung desselben in den sauren Bernsteinsäureäther bzw. dessen Cinchoninsalz ein Menthol gewonnen werden, welches mit dem naturellen Links-Menthol identisch ist.

Wird Natrium in ätherischer Lösung mit Links-Menthon in Reaktion versetzt, so entstehen gleiche Moleküle Menthonnatrium und Mentholnatrium:



$$2\,C^{10}H^{18}O + 2\,Na = C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO.$$

Schüttelt man alsdann die ätherische Lösung dieser Natriumverbindungen mit Wasser, so werden sie derartig zersetzt, daß in dem Äther ein Gemisch gleicher Moleküle Links-Menthon und Links-Menthol verbleibt:



$$C^{10}H^{17}NaO + C^{10}H^{19}NaO + 2\,H^2O = C^{10}H^{18}O + C^{10}H^{20}O + 2\,NaOH.$$

Wird zu der wieder entwässerten ätherischen Lösung dann von neuem dieselbe Menge Natrium zugefügt, so verwandelt sich zunächst das vorhandene Menthon wieder in Mentholnatrium und Menthonnatrium. Unterstützt man jedoch die Einwirkung des Natriums durch Wärme, so wird aus dem gleichzeitig vorhandenen Menthol durch das noch unverändert gebliebene Natrium Wasserstoff entwickelt, welcher dann das Menthonnatrium ebenfalls in Mentholnatrium verwandelt:



$$2\,C^{10}H^{20}O + 2\,Na = 2\,C^{10}H^{19}NaO + 2\,H$$
$$C^{10}H^{17}NaO + 2\,H = C^{10}H^{19}NaO.$$

Auf erneuten Zusatz von Wasser resultiert dann eine ätherische Lösung von reinem Links-Menthol.

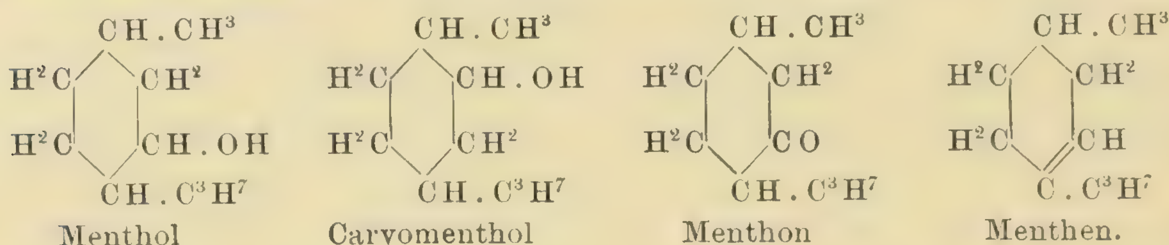
Mischungen von Menthon mit mindestens dem gleichen Gewicht Menthol, wie dieselben in den zur Verarbeitung auf Menthol gelangenden Pfefferminzölen häufig vorliegen, lassen sich somit auf letztere Weise direkt durch einmalige Behandlung mit einer theoretischen Menge von Natrium vollständig in Menthol verwandeln (E. Beckmann).

Durch Oxydation mit 4 proz. Kaliumpermanganatlösung bei gewöhnlicher Temperatur geht das Menthon in β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$, über farblose, bei 88 bis 89° schmelzende Kristalle.

Isomer mit dem Menthol ist das flüssige Tetrahydrocarveol: $C^{10}H^{19}.OH$ (s. S. 1100), Carvomenthol, welches, je nachdem es aus d- oder

l-Carvon dargestellt ist, rechts- bzw. linksdrehend ist. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Carvomenthol in das entsprechende ketonartige, mit dem Menthon isomere Carvomenthon: $C^{10}H^{18}O$, Tetrahydrocarvon, über. Das Carvomenthon ist eine schwach kümmelartig riechende Flüssigkeit, die bei 222 bis 223° siedet.

Das Menthon steht zu dem Menthol in derselben Beziehung wie der Laurineencampher zum Borneocampher, nämlich in der eines Ketons zum sekundären Alkohol:



Das aus amerikanischem Pfefferminzöl, besonders von A. M. Todd in Nottawa, gewonnene Menthol wird auch als Pipmenthol bezeichnet.

Chlormethyl-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OCH^2Cl$, **Forman**, soll durch Einwirkung von Formaldehyd auf Menthol unter Mitwirkung von Chlorwasserstoffgas entstehen (Wedekind). Farbloses, an der Luft schwach rauchendes Öl, welches bei 160 bis 162° (16 mm Druck) siedet und durch die Feuchtigkeit der Luft in Menthol, Formaldehyd und HCl zerfällt. Dient zur Herstellung von Formanwatte und des Menthoforms, eines Gemisches aus Vaselinöl und Chlormethyl-Menthyläther.

Von den Estern des Menthols kommen der Essigsäure- und der Isovaleriansäure-Menthyläther im Pfefferminzöl vor. Künstlich werden dieselben erhalten durch Erhitzen des Menthols mit den betreffenden Säuren bei Gegenwart einer geringen Menge einer Mineralsäure, oder durch Einwirkung der Säurechloride oder Anhydride auf Menthol.

Ameisensäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OCOH$, siedet bei 98°; Essigsäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OC^2H^3O$, bei 108°; Isovaleriansäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OC^5H^9O$, **Validol**, bei 140° (15 mm Druck). Der Glycolsäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OC^2H^3O^2$, Mentholglycolat, ist ein farbloses Öl, ebenso der als **Coryfin** arzneilich empfohlene Äthylglycolsäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OC^2H^2(C^2H^5)O^2$, und der als **Salimenthol** empfohlene Salicylsäure-Menthyläther. Der Camphersäure-Menthyläther, Menthylcamphorat, soll eine kristallinische, bei 86° schmelzende Masse bilden. Benzoesäure-Menthyläther: $C^{10}H^{19}.OC^7H^5O$, bildet farblose, bei 54,5° schmelzende Kristalle.

Menthylcarbonat: $CO(O.C^{10}H^{19})^2$, durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Mentholnatrium in Toluollösung dargestellt, kristallisiert in glänzenden, bei 105° schmelzenden Blättchen.

Mentholurethan: $NH^2—CO.OC^{10}H^{19}$, durch Einwirkung von Ammoniak auf Mentholäthylcarbonat: $C^{10}H^{19}.O.CO—OC^2H^5$, darstellbar, bildet rhombische, bei 165° schmelzende Prismen.

Rechts-Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, wird bei der Reduktion eines in dem Buccoblätteröl enthaltenen linksdrehenden Menthons: $C^{10}H^{18}O$, durch Natrium in siedendem Methylalkohol erhalten. Blätterige, mentholartig riechende, bei 38,5 bis 39° schmelzende Kristalle; $[\alpha]_D = +32^0 37'$ (Kondakow).

Das Buccoblätter-Menthon ist im Geruch dem gewöhnlichen Menthon ähnlich; es siedet bei 208,5 bis 209,5° und zeigt bei 15° ein spez. Gew. von 0,9004. $[\alpha]_D = -16^0 6'$.

Inaktives Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, wird durch Reduktion des Diosphenols (s. dort) mit Natrium in siedendem Äthylalkohol erhalten. Dickes, nach Menthol riechendes Öl vom spez. Gew. 0,9052 bei 20°, welches bei —10° glasartig erstarrt (Kondakow).

Ein bei 49 bis 50° schmelzendes inaktives Menthol ist von Beckmann durch Erhitzen von Phenyl-Menthylurethan mit Natriumäthylatlösung auf 150° erhalten.

Die Reinheit des zur Herstellung der „Migränestifte" verwendeten Menthols ergibt sich durch das Äußere, den Geruch, die Flüchtigkeit, den Schmelzpunkt, den Siedepunkt und die neutrale Reaktion. Thymol würde durch das Verhalten seiner Sulfosäure gegen Eisenchlorid, sowie durch seine sonstigen Reaktionen (s. S. 1097) leicht nachweisbar sein.

Krauseminzöl, *Oleum Menthae crispae.* Die krausblätterigen Formen der Minze, besonders die Blätter von *Mentha crispa,* einer Kulturform von *Mentha aquatica,* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 1,4 Proz. eines ätherischen Öls, welches in physikalischer und in chemischer Beziehung sich wesentlich von dem der *Mentha piperita* unterscheidet. Es bildet ein blaßgelbes oder grünlichgelbes, dünnflüssiges, stark linksdrehendes Liquidum: $[\alpha_D] = -50°$, von eigenartigem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,920 und 0,940, gewöhnlich beträgt es 0,925. Es löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Das Krauseminzöl enthält 30 bis 50 Proz. Links-Carvon: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1101). Außer Carvon enthält es linksdrehende Terpene, anscheinend Links-Limonen und Links-Pinen (Power).

Gegen wenig Salpetersäure und gegen Eisessig verhält sich das Krauseminzöl ähnlich wie das Pfefferminzöl, s. S. 1356.

Das Krauseminzöl findet als äußerliches Arzneimittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Reinheit des Krauseminzöls ergibt sich durch das Äußere, das spez. Gew., den Geruch und die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz.

Das ätherische Öl der *Mentha viridis,* welche in England und Amerika unter dem Namen *Spearmint* angebaut wird, enthält ebenfalls Links-Carvon: $C^{10}H^{14}O$. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften zeigt es eine große Übereinstimmung mit dem Krauseminzöl.

Das an Bergamott- und Lavendelöl im Geruch erinnernde Öl von *Mentha citrata* hat ein spez. Gew. von 0,889 bei 15°. Dasselbe enthält 11 Proz. Linalylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$ (Schimmel & Co.).

Das schwach linksdrehende ätherische Öl der *Mentha aquatica* (Ausbeute 0,34 Proz.) besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,880; das der *Mentha arvensis* von 0,857 bei 15°; das der *Mentha canadensis* von 0,943 bei 15° (Schimmel & Co.). Das russische Krauseminzöl hat ein spez. Gew. von 0,883 bis 0,885. Dasselbe zeigt nur einen schwachen Krauseminzgeruch. Es enthält nur 5 bis 10 Proz. Links-Carvon, dagegen 50 bis 60 Proz. Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, sowie 20 Proz. Cineol: $C^{10}H^{18}O$ (Schimmel & Co.).

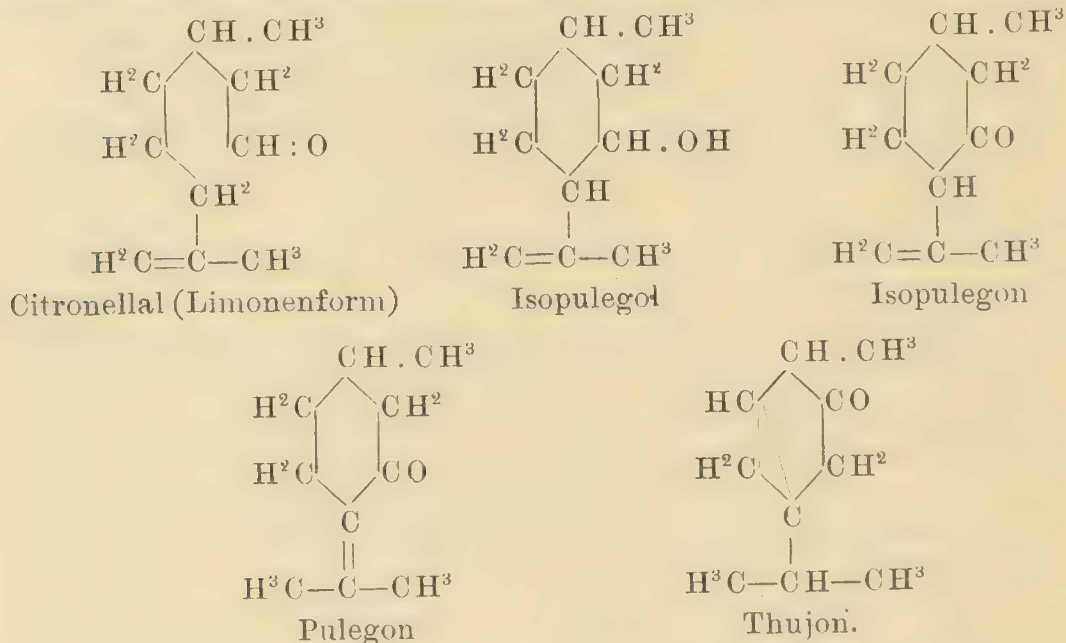
Calaminthaöl aus dem Kraut von *Calamintha Nepetà* enthält Links-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und ein bei 208 bis 209° siedendes Keton, das Calaminthon: $C^{10}H^{16}O$, welches bei der Reduktion Menthon und Menthol liefert (Genvresse).

Das **Poleyöl,** *Oleum Menthae Pulegii,* welches durch Destillation der Blätter von *Mentha Pulegium* gewonnen wird, ist ein farbloses oder blaßgelbliches, pfefferminzartig riechendes und schmeckendes, rechtsdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = +17$ bis 23°, von 0,930 bis 0,950 spez. Gew. bei 15°. Es löst

sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Dasselbe besteht aus einem Gemisch von Terpenen mit etwa 80 Proz. Pulegon: $C^{10}H^{16}O$ (Beckmann, Pleissner). Nach Tétry enthält das Poleyöl außer Pulegon noch Menthon: $C^{10}H^{18}O$, Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, und geringe Mengen von Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, und Dipenten: $C^{10}H^{16}$.

Das Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, welches auch in dem ätherischen Öl von *Mentha canadensis, Hedeoma pulegioides, Pycnanthemum lanceolatum, Origanum Dictamnus* usw. vorkommt, ist ein rechtsdrehendes, bei 221 bis 222° siedendes Liquidum von Ketoncharakter. Spez. Gew. 0,9323 bei 20°. Mit Hydroxylamin verbindet es sich zu dem in farblosen, bei 118 bis 119° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Oxim $C^{10}H^{16}:N.OH$. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Aceton und β-Methyladipinsäure: $C^7H^{12}O^4$ (s. S 1359). Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung geht das Pulegon, je nach den Versuchsbedingungen, in Pulegol: $C^{10}H^{17}.OH$, Links-Menthon: $C^{10}H^{18}O$, und Links-Menthol: $C^{10}H^{19}.OH$, über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 250° oder durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure wird das Pulegon in Aceton und Methylhexanon: $C^7H^{12}O$, ein bei 169° siedendes ringförmiges Keton, gespalten (Wallach).

Künstlich läßt sich das Pulegon erhalten, indem man durch Kondensation von Citronellal (s. S. 1303) und Essigsäureanhydrid zunächst Isopulegol: $C^{10}H^{17}.OH$, darstellt, letzteres zu Isopulegon: $C^{10}H^{16}O$, oxydiert und dieses längere Zeit mit Barytwasser schüttelt (Tiemann).



Von Poleyölen finden sich vier Sorten im Handel, die als französisches, algerisches, amerikanisches und spanisches unterschieden werden. Bezüglich der Qualität scheint letzterem der Vorzug zu gebühren. Über die Herkunft der einzelnen Sorten ist in botanischer Beziehung wenig bekannt. Nach E. Kremers scheint es sich im wesentlichen um drei Pflanzengattungen zu handeln, die das Poleyöl des Handels liefern:

1. *Pulegium micranthum*, in den russischen Steppen heimisch, liefert ein ätherisches Öl von 0,932 spez. Gew., welches bei 202° zu sieden beginnt und bei 207° konstant siedet; 2. *Mentha pulegium*, in Europa verbreitet, gibt ein Öl vom spez. Gew. 0,937, und 3. *Hedeoma pulegioides*, in den Vereinigten Staaten und in Canada heimisch, gibt ein zwischen 150 und 250° siedendes Öl vom spez. Gew. 0,930 bis 0,940. Dasselbe enthält 24 Proz. Pulegon: $C^{10}H^{16}O$, 8 Proz. Methylhexanon: $C^7H^{12}O$ (s. oben), etwa 50 Proz. Links-Menthon und Rechts-Isomenthon: $C^{10}H^{18}O$, sowie Spuren von Ameisen-

säure, Essigsäure, Octylsäure, Decylsäure, Salicylsäure und anderen Stoffen (Barrowcliff).

Das rektifizierte spanische Poleyöl hat ein spez. Gew. von 0,945 bei 15°; es siedet zwischen 180 und 230°. Zwischen 220 und 230° gehen etwa 80 Proz. davon über (Schimmel).

Das **Melissenöl,** *Oleum Melissae*, ist in geringer Menge (0,1 Proz.) in dem blühenden Kraut von *Melissa officinalis* enthalten. Es ist ein blaßgelbliches Liquidum von angenehm citronenartigem Geruch und brennend aromatischem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 12° 0,894. Es löst sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Außer Terpenen enthält es Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, und Citral: $C^{10}H^{16}O$. Das Melissenöl des Handels ist meist kein reines Produkt, sondern ein über Melissenkraut destilliertes Citronenöl oder Citronellaöl (Schimmel & Co.).

Das Bergmelissenöl von *Melissa Calamintha* hat ein spez. Gew. von 0,877 bei 15°.

Salbeiöl, *Oleum Salviae*, aus dem blühenden Kraut von *Salvia officinalis* dargestellt (Ausbeute 1,5 Proz.), bildet ein grünlichgelbes Liquidum von angenehmem, eigenartigem Geruch und aromatischem, etwas scharfem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,915 und 0,925. Rechtsdrehend. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Dasselbe enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Salviol), ein gegen 260° siedendes Sesquiterpen der Formel $C^{15}H^{24}$, sowie einen kristallisierbaren, aus Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, bestehenden Bestandteil (Muir, Wallach, Schimmel & Co.). Seyler isolierte aus Salbeiöl auch eine geringe Menge eines bei 142 bis 145° siedenden Kohlenwasserstoffs, Salven: $C^{10}H^{18}$.

Das Öl von *Salvia sclarea*, Muskatellersalbei, enthält größere Mengen von Estern des Linalools: $C^{10}H^{17}.OH$ (Roure-Bertrand Fils).

Das **Basilicumöl,** aus dem frischen, blühenden Kraut von *Ocimum Basilicum* (0,03 Proz.) darstellbar, ist ein gelblichgrünes, eigenartig riechendes Liquidum von 0,908 bis 0,928 spez. Gew. bei 15°. Das trockene Basilicumkraut liefert 1,5 Proz. Öl. Nach Bonastre soll es beim Aufbewahren fast ganz zu einem kristallisierbaren Hydrat $C^{10}H^{16} + 3H^{2}O$ erstarren, welches vielleicht identisch ist mit dem Terpinhydrat. Bertram und Walbaum fanden im deutschen Basilicumöl Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Estragol: $C^{10}H^{12}O$, und Linalool: $C^{10}H^{18}O$, im Basilicumöl von Réunion Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Campher: $C^{10}H^{16}O$, und Estragol: $C^{10}H^{12}O$. Das javanische Basilicumöl zeigt ein spez. Gew. von 0,962 bei 14°. Dasselbe enthält Estragol: $C^{10}H^{12}O$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$ (30 bis 46 Proz.), und Ocimen: $C^{10}H^{16}$, vom Siedep. 73 bis 74° (21 mm Druck) und spez. Gew. 0,801 bei 15° (van Romburgh).

Das Öl von *Ocimum viride* (0,35 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,912 bei 15°. Es enthält 32 Proz. Thymol: $C^{10}H^{14}O$, 40 Proz. Terpenalkohole $C^{10}H^{17}.OH$ und Terpene.

Ivaöl, durch Destillation des vor der Blüte gesammelten Krautes von *Achillea moschata* darstellbar (Ausbeute 0,4 Proz.), ist ein bläulichgrünes Liquidum von eigentümlichem, angenehmem Geruch und einem an Pfefferminz erinnernden Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,9346. Die Hauptmenge desselben destilliert zwischen 180 und 210° über. Es besteht im wesentlichen aus gelb gefärbtem, flüssigem Ivaol: $C^{12}H^{20}O$, gemengt mit Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und anderen sauerstoffhaltigen Stoffen (v. Planta, Schimmel & Co.).

Schafgarbenöl. Das ätherische Öl von *Achillea millefolium* (Ausbeute 0,05 bis 0,12 Proz.) ist ein blau gefärbtes Liquidum von 0,910 bis 0,920 (nach Sievers 0,879 bis 0,895) spez. Gew. bei 15°; blau gefärbt ist auch das ätherische Öl von *Achillea coronopifolia*, dessen spez. Gew. 0,924 bei 15° beträgt. Das Schafgarbenöl enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Bornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (Schimmel & Co., Sievers).

Das Öl von *Achillea nobilis* ist von grünlichgelber Farbe. Spez. Gew. 0,936 bei 15°. Dasselbe destilliert zwischen 170 und 265° über. Es enthält Terpene, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, Borneolester, einen nach Linalool riechenden, bei 197 bis 201° siedenden Alkohol $C^{10}H^{17}.OH$ und ein blaugrün gefärbtes, bei 248 bis 265° siedendes Öl $(C^{10}H^{16}O)^n$ — Echtermeier.

Thujaöl ist in den Blättern und Zweigspitzen von *Thuja occidentalis* (etwa 1 Proz.) enthalten. Es ist ein farbloses oder grünlichgelbes, scharf campherartig riechendes und schmeckendes Liquidum von 0,918 spez. Gew. bei 15°. Es siedet im wesentlichen zwischen 180 und 210°. In Alkohol ist es leicht löslich. Es besteht aus 10 Proz. Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, 60 bis 70 Proz. Links-Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, vom Siedep. 192 bis 194° und 20 bis 30 Proz. α-Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Jahns, Wallach).

Das Links-Fenchon ist dem Rechts-Fenchon (s. S. 1343) bis auf das Drehungsvermögen sehr ähnlich. Hydroxylamin führt das l-Fenchon in ein bei 164° schmelzendes l-Fenchonoxim: $C^{10}H^{16}:N.OH$, Natrium (in alkoholischer Lösung) in Rechts-Fenchylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Schmelzp. 45° über.

Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (Salviol, Tanacetol, Absinthol, s. S. 1362) findet sich im Salbei-, Thuja-, Wermut- und Rainfarnöl, sowie im Öl von *Artemisia Barellieri*. Das Thujon ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von Ketoncharakter, welches gegen 200° siedet. Spez. Gew. 0,9126 bei 20°. Mit $NaHSO^3$ liefert es eine kristallisierbare Verbindung, mit Hilfe deren es aus den betreffenden Ölen isoliert werden kann. Durch 24stündiges Erhitzen auf 280° geht das Thujon in das damit isomere Carvotanaceton: $C^{10}H^{16}O$, über, eine kümmelartig riechende, bei 228° siedende Flüssigkeit, welche dem Dihydrocarvon[1]) und dem Carvenon[1]) nahesteht. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Thujon in den sekundären Thujylalkohol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Siedep. 92,5° bei 13 mm Druck verwandelt. Durch Oxydation mit verdünnter Kaliumpermanganatlösung wird das Thujon in zwei isomere Ketonsäuren, α- und β-Thujaketoncarbonsäure: $C^{10}H^{16}O^3$ (Tanacetketocarbonsäuren), vom Schmelzp. 74 und 78° übergeführt. Beim Erhitzen geht die α-Säure in die β-Säure über. Brom verwandelt diese Ketonsäuren in alkoholischer Lösung in Tanacetondicarbonsäure: $C^9H^{14}O^4$ (s. S. 1334) — Wallach, Semmler —.

Die als „Thujon" bezeichneten Ketone $C^{10}H^{16}O$ sind nicht einheitlicher Natur; dieselben lassen sich mit Hilfe von Semicarbazid in α- und β-Thujon

---

[1]) Dihydrocarvon: $C^{10}H^{16}O$, wird durch Reduktion mit Zink und Essigsäure aus Carvon (s. S. 1100) erhalten; nach Menthon und Carvon riechendes Keton vom Siedep. 221 bis 222°. Dasselbe ist, aus d-Carvon dargestellt, linksdrehend, aus l-Carvon bereitet, rechtsdrehend. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Dihydrocarvon in ein isomeres, bei 232 bis 233° siedendes Keton, das Carvenon: $C^{10}H^{16}O$, verwandelt, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid Carvacrol: $C^{10}H^{13}.OH$ (s. S. 1101), liefert.

Durch Reduktion mit Natrium in feucht ätherischer Lösung gehen Dihydrocarvon, Carvenon und Carvotanaceton in Carvomenthol: $C^{10}H^{19}.OH$ (siehe S. 1360), über.

zerlegen. α-Thujon ist linksdrehend; sein Oxim ist flüssig. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge geht es in β-Thujon über. Das β-Thujon ist rechtsdrehend; sein Oxim: $C^{10}H^{16}:N.OH$, schmilzt bei 54°.

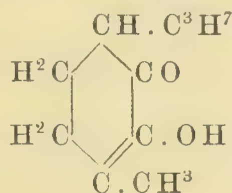
Das Thujaöl enthält im wesentlichen α-Thujon, das Rainfarnöl hauptsächlich β-Thujon, das Salbei-, Wermut- und Artemisiaöl ein Gemisch von α- und β-Thujon (Wallach).

Isothujon: $C^{10}H^{16}O$, entsteht aus Thujon beim Erwärmen mit alkoholischer Schwefelsäure. Dasselbe siedet bei 231°. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird es in flüssiges Thujamenthol: $C^{10}H^{19}.OH$, verwandelt; Siedep. 211 bis 212°. Das Oxim des Isothujons: $C^{10}H^{16}:N.OH$, schmilzt bei 119 bis 120°.

Thujen: $C^{10}H^{16}$ (Tanaceten), wird als α- und β-Thujen bei trockener Destillation des Xanthogensäureesters des Thujylalkohols erhalten. Anfänglich geht linksdrehendes, bei 151 bis 152,5° siedendes α-Thujen, am Schluß rechtsdrehendes, bei 150 bis 151° siedendes β-Thujen über (Tschugaeff). Ein bei 170 bis 172° siedendes Isothujen: $C^{10}H^{16}$, wird durch Destillation des Thujonaminhydrochlorids: $C^{10}H^{17}.NH^2, HCl$, des Reduktionsprodukts des β-Thujonoxims, erhalten.

Buccoblätteröl. Die runden Buccoblätter (*Barosma betulina*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen 1 Proz. ätherischen Öls. Dasselbe enthält Limonen und Dipenten, sowie etwa 20 Proz. des in Natronlauge löslichen Diosphenols: $C^{10}H^{16}O^2$, Oxycampher, und etwa 70 Proz. eines linksdrehenden Menthons: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1360).

Das Diosphenol, Buccocampher, ist nach Semmler und Mc. Kenzie ein optisch inaktiver Ketonalkohol von nachstehender Konstitution. Dasselbe



kristallisiert in farblosen, sublimierbaren, bei 83 bis 84° schmelzenden Prismen von pfefferminzartigem Geruch. Es siedet unter teilweiser Zersetzung bei 233°. Eisenchloridlösung wird durch Diosphenol grün gefärbt. Dasselbe wirkt reduzierend. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 150 bis 180° wird das Diosphenol in Thymol: $C^{10}H^{13}.OH$, verwandelt.

Synthetisch ist das Diosphenol erhalten, indem Menthon: $C^{10}H^{18}O$, durch Erhitzen mit Natrium und Amylformiat in Oxymethylenmenthon: $C^{10}H^{16}O = CH.OH$, verwandelt, und dieses mit Ozon, bei Gegenwart von Wasser, oxydiert wird. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Diosphenol in inaktives Menthon: $C^{10}H^{18}O$, und in ein Glycol: $C^{10}H^{20}O^2$, verwandelt. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ geht dieses Glycol in die bei 104° schmelzende Isopropyl-Methyladipinsäure: $C^4H^6(C^3H^7)(CH^3)(CO.OH)^2$, über. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Diosphenol in die bei 94° schmelzende Diolsäure: $C^{10}H^{18}O^3$, übergeführt. Mit Hydroxylamin liefert das Diosphenol ein bei 125° schmelzendes Oxim: $C^{10}H^{16}O:N.OH$ (Flückiger, Spica, Shimoyama, Kondakow, Semmler, Mc. Kenzie).

Dem Buccoblätteröl ähnlich ist das aus den Blättern von *Diosma* oder *Barosma crenulata* und *serratifolia* darstellbare ätherische Öl.

Patchouliöl. Aus den Blättern und Zweigen von *Pogostemon Patchouli* werden bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa $1^1/_2$ bis 4 Proz. eines dickflüssigen, gelblichbraunen, durchdringend riechenden, linksdrehenden Öls von 0,947 bis 0,976 spez. Gew. bei 15° gewonnen. Dasselbe besteht im wesent-

lichen aus Sesquiterpenen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 264 bis 265° und 273 bis 274° (40 bis 45 Proz.), sowie zu etwa 50 Proz. aus einem in der Kälte sich abscheidenden Stearopten: $C^{15}H^{26}O$, Patchoulicampher. Letzterer kristallisiert in hexagonalen, bei 56° schmelzenden, stark linksdrehenden Prismen, welche durch Chlorzink, Wasserstoff usw. in einen flüssigen, bei 254 bis 255° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{15}H^{24}$ — Patchoulen — verwandelt werden. Die höchstsiedenden Anteile des Patchouliöls enthalten Sesquiterpene und einen blau gefärbten Bestandteil (s. Chamillenöl) — Wallach, v. Soden, Rojahn —.

Schimmel & Co. isolierten aus Patchouliöl auch geringe Mengen von Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, eines Alkohols und eines Ketons, sowie einer Base $C^{14}H^{23}NO$, deren Hydrochlorid bei 148°, deren Platindoppelsalz bei 175° schmolz.

Das Patchouliöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Dem Patchouliöl ähnelt im Geruch das Dilemblätteröl (Java). Es ist ein gelblichgrünes, ziemlich dickflüssiges Öl, welches bei 250 bis 300° siedet; spez. Gew. 0,960 (Schimmel & Co.).

Maticoöl. Das aus den Maticoblättern gewonnene ätherische Öl zeigt je nach der Art der verwendeten Blätter sehr verschiedene Eigenschaften. Das aus den Blättern von *Piper angustifolium* dargestellte Öl (2,4 Proz.) ist ein dickflüssiges, blaßgrünes, stark riechendes, campherartig schmeckendes, schwach rechtsdrehendes Liquidum vom spez. Gew. 0,93 bis 1,06. Der größte Teil des Öls geht bei 200° über. Beim Abkühlen des Öls, ebenso aus dem Rückstand, scheiden sich hexagonale, bei 94° schmelzende Kristalle von Maticocampher: $C^{12}H^{20}O$, nach H. Thoms $C^{15}H^{26}O$, aus. Konzentrierte Salzsäure ruft eine violette, dann blaue und endlich grüne Färbung hervor. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure wird derselbe zunächst gelb, dann grün und endlich schön blau gefärbt (Kügler, Flückiger).

Das Maticoöl von *Piper camphoriferum C. D. C.* (1,11 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,950 bei 20°; rechtsdrehend. Dasselbe enthält neben Terpenen, Phenolen und anderen Stoffen im wesentlichen Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$, und einen Terpenalkohol: $C^{15}H^{24}O$ (H. Thoms).

Das Maticoöl von *Piper lineatum R.* und *P.* (0,44 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,958 bei 20°; rechtsdrehend. Dasselbe besteht zum beträchtlichen Teil aus Sesquiterpenen. Das Maticoöl von *Piper angustifolium var. Ossanum* (0,875 Proz.) scheint Laurineencampher und Borneocampher zu enthalten.

Das Maticoöl von *Piper acutifolium var. subverbascifolium*, Blattbasis ungleich (0,8 Proz.), hat ein spez. Gew. von 1,10 bei 20°; sehr schwach rechtsdrehend. Dasselbe enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, sowie in größerer Menge Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^{4}$ (s. dort) und Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$. Das Öl derselben Spezies, Blattbasis herzförmig (0,8 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,939 bei 20°. Dasselbe enthält neben kleinen Mengen von Phenolen und Säuren Pinen: $C^{10}H^{16}$, einen Terpenalkohol: $C^{10}H^{16}O$ (Siedep. 118° bei 11 mm Druck), Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^{4}$, und etwa 55 Proz. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Siedep. 133,5° bei 11 mm Druck) — H. Thoms.

Einige Arten von Maticoblättern enthalten auch Asaron: $C^{12}H^{16}O^{3}$, und Apiol: $C^{12}H^{14}O^{4}$ (s. dort).

Gaultheriaöl, Wintergrünöl, *Oleum Gaultheriae,* ist in allen Teilen, besonders in den Blättern (2 Proz.) und den Blüten der in Nordamerika (New-Jersey) heimischen Ericacee *Gaultheria procumbens* enthalten. Es ist ein farbloses, allmählich rötlich werdendes, schwach linksdrehendes, dickflüssiges Öl von eigentümlichem, angenehmem Geruch. Sein spez. Gew.

beträgt bei 15^0 1,177. Es ist eins der spezifisch schwersten ätherischen Öle. Das Gaultheriaöl besteht nach Cahours und Procter aus 10 Proz. eines bei 160^0 siedenden Terpens $C^{10}H^{16}$ (Gaultherylen) und aus 90 Proz. und mehr Salicylsäure-Methyläther (s. S. 1180). Power und Kleber fanden in dem Gaultheriaöl 99 Proz. Salicylsäure-Methyläther; der Rest enthielt eine geringe Menge eines bei $65,5^0$ schmelzenden Kohlenwasserstoffs $C^{30}H^{62}$, sowie anderer Stoffe von keton- und alkoholartigem Charakter.

Das Gaultheriaöl des Handels wird gegenwärtig meist aus den Blättern und der Rinde von *Betula lenta, Sweet birch*, oder auf künstlichem Wege (s. S. 1180) dargestellt. Das ätherische Öl von *Betula lenta*, welches als das Spaltungsprodukt eines Glycosids, des Gaultherins (s. dort), auftritt, zeigt bei 15^0 ein spez. Gew. 1,1819, das künstliche Gaultheriaöl 1,180 bei 15^0. Beide sind optisch inaktiv.

Das Gaultheriaöl dient zum Parfümieren von Genußmitteln, Seifen, Mundwässern usw. Zuweilen kommt es mit Sassafrasöl verfälscht im Handel vor. Letzteres läßt sich durch das niedrige spez. Gew. und durch das Verhalten gegen Salpetersäure erkennen. Echtes Gaultheriaöl wird beim Schütteln mit der gleichen Menge Salpetersäure von 1,35 spez. Gew. nicht gefärbt, wogegen Sassafrasöl sich damit intensiv rot färbt und alsbald verharzt.

Ilang-Ilangöl, Canangaöl, Ylang-Ylangöl, Alanguilan (*Oleum Anonae s. Unonae*), wird aus den Blüten der in Südasien heimischen *Cananga odorata* gewonnen. Dasselbe ist ein stark linksdrehendes, angenehm riechendes Liquidum von 0,940 bis 0,955 spez. Gew. bei 15^0. Dasselbe enthält neben Cadinen: $C^{15}H^{24}$, —-Linalool: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, sowie Äther der Benzoesäure und der Essigsäure des Linalools und Geraniols. Auch kleine Mengen des Methyläthers des Para-Kresols: $CH^3.C^6H^4.OCH^3$, vom Siedep. 175^0, von Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Kreosol: $C^6H^3(CH^3)(O.CH^3)OH$, Isoeugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, Benzylacetat: $C^7H^7.OC^2H^3O$, Benzylbenzoat: $C^7H^7.OC^7H^5O$, Benzoesäure-Methyläther: $C^6H^5—CO.OCH^3$, Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)—CO.OCH^3$, Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$, sowie eines bei 138^0 schmelzenden Stearoptens sind in dem Ilang-Ilangöl enthalten (Reychler, Schimmel & Co.). Das Ilang-Ilangöl findet wegen seines angenehmen Geruchs Anwendung zur Herstellung feiner Parfüms. Bei der Destillation der Canangablüten mit Wasserdämpfen werden häufig die zuerst übergehenden, besonders wohlriechenden Ölanteile gesondert und als eigentliches Ilang-Ilangöl bezeichnet, während das Gesamtdestillat oder die später übergehenden Ölanteile als Canangaöl in den Handel kommen.

Als künstliches Ilang-Ilangöl wird ein Gemisch der in dem naturellen Öle aufgefundenen Bestandteile bezeichnet.

Chamillenöl. Kamillenöl, *Oleum Chamomillae*. Die frisch getrockneten Blüten von *Matricaria Chamomilla* liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen etwa 0,35 Proz. ätherischen Öls. Noch geringer ist die Ausbeute aus Chamillen, welche längere Zeit aufbewahrt sind. Das Chamillenöl bildet ein intensiv blau gefärbtes, ziemlich dickflüssiges Liquidum von starkem Chamillengeruch und bitterlich gewürzhaftem Geschmack. Nach Hartwich und Jama ist besonders das Öl der von dem Blütenboden getrennten Blüten tief blau gefärbt. Sein spez. Gew. beträgt bei 15^0 0,940 bis 0,950. Es löst sich in 8 Tln. Alkohol von 90 Proz. Bei 0^0 wird es sehr dickflüssig, um bei noch niedrigerer Temperatur, infolge seines Gehaltes an paraffinartigen Stoffen (Anthemin), ganz zu einer butterartigen Masse zu erstarren. Durch Einwirkung von Luft und Licht erleidet es ziemlich rasch eine Veränderung, indem es sich zunächst grün, dann braun färbt und schließlich verharzt.

Auch Salpetersäure, sowie eine alkoholische Lösung von Kalihydrat bräunen das Chamillenöl, namentlich in der Wärme. Das Chamillenöl besteht nach Kachler aus einem farblosen, stark nach Chamillen riechenden, bei 150 bis 165^0 siedenden Öl: $C^{10}H^{16}O$, einem gegen 250^0 siedenden, ebenfalls farblosen Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, einem zwischen 270 und 300^0 übergehenden tief azurblau gefärbten, dickflüssigen Öl $C^{30}H^{48}O^3$, und dickflüssigen, zum Teil harzartigen, über 300^0 siedenden, nicht näher studierten Produkten. Durch Kalium wird der tief blau gefärbte Anteil des Chamillenöls $C^{30}H^{48}O^3$ in einen farblosen, bei 254^0 siedenden Kohlenwasserstoff $C^{30}H^{48}$ verwandelt. Bei der Behandlung des blauen Öls mit Phosphorsäureanhydrid resultiert daraus durch Wasserabspaltung ein farbloses, krautartig riechendes Liquidum von der Formel $(C^{10}H^{14})^n$. Der blau gefärbte Anteil des Chamillenöls, Azulen, ist identisch mit einem Öl, welches neben anderen Produkten bei der trockenen Destillation des Galbanumharzes (s. dort) gebildet wird. Das gleiche gilt von den blau gefärbten Bestandteilen der Öle von *Achillea millefolium*, *Artemisia Absynthium*, *Ferula Sumbul* (Ausbeute 0,3 Proz.), *Nectandra Pechury*, *Pogostemon Patschouli*, *Valeriana officinalis*, *Pimpinella nigra* (Ausbeute 0,025 Proz.), *Asa foetida*, *Resina guajaci peruv.* usw.

Die sämtlichen Fraktionen des Chamillenöls enthalten, vermutlich infolge Zersetzung eines darin enthaltenen zusammengesetzten Äthers, eine geringe Menge von Caprinsäure: $C^{10}H^{20}O^2$, und Nonylsäure: $C^9H^{18}O^2$, die ihnen durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge entzogen werden kann. Das bei der Darstellung des Chamillenöls mit übergehende Wasser enthält etwas Propionsäure: $C^3H^6O^2$. Petroleumäther entzieht den Chamillen das auch in dem Chamillenöl enthaltene Anthemin: $C^{18}H^{36}$; feine, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Äther lösliche, bei 63 bis 64^0 schmelzende Nadeln.

Das Chamillenöl findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung. Die gute Beschaffenheit desselben ergibt sich durch die Farbe, den Geruch, die Dickflüssigkeit, das spez. Gew. und die Löslichkeit in 8 Tln. Alkohol von 90 Proz.

Das **Römische Chamillenöl,** dargestellt aus den Blüten von *Anthemis nobilis* (0,7 bis 1 Proz.), bildet ein blaugrün gefärbtes, dünnflüssiges Liquidum von 0,905 bis 0,915 spez. Gew. bei 15^0. Dasselbe besteht im wesentlichen aus einem Gemisch von Butyl-, Amyl- und Hexyläthern der Isobuttersäure, Angelicasäure und vielleicht auch der Methylcrotonsäure und Methacrylsäure mit einer öligen, campherartig riechenden, bei 213,5 bis $214,5^0$ siedenden Flüssigkeit $C^{10}H^{16}O$, dem Anthemol (Fittig, Kopp, Koebig, Blaise).

Absynthöl, Wermutöl, *Oleum Absynthii*, wird aus dem blühenden Kraut von *Artemisia Absynthium* dargestellt (Ausbeute etwa 0,4 Proz.). Das aus dem frischen Kraut erhaltene Öl ist von gesättigt grüner, das aus getrocknetem Kraut dargestellte von gelbgrüner Farbe. Sein spez. Gew. beträgt bei 15^0 0,925 bis 0,950. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich in jedem Mengenverhältnis. Das Absynthöl enthält in geringer Menge Pinen: $C^{10}H^{16}$, sowie Phellandren: $C^{10}H^{16}$. Als Hauptbestandteil enthält es Thujon: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1364) — Absynthol —, Thujylalkohol: $C^{10}H^{18}O$, und dessen Essigsäure-, Valeriansäure- und Palmitinsäureäther. In den hochsiedenden Anteilen des Absynthöls findet sich Cadinen: $C^{15}H^{24}$, und ein tiefblaues, mit dem Azulen des Chamillenöls in seinen Eigenschaften übereinstimmendes, bei 270 bis 300^0 siedendes Öl. Bei längerer Aufbewahrung nimmt das Absynthöl eine braune Farbe an (Beilstein, Kupfer, Semmler, Schimmel & Co.).

Cassieblütenöl, durch Enfleurage aus den Blüten von *Acacia Farnesiana* gewonnen, hat ein spez. Gew. von 1,047 bis 1,057. Dasselbe enthält Salicyl-

säure-Methyläther: $C^6H^4(OH)-CO.OCH^3$, Benzylalkohol: $C^6H^5-CH^2.OH$, Benzaldehyd: $C^6H^5-CH:O$, Anisaldehyd: $C^6H^4(O.CH^3)-CH:O$, Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)-CH:O$, Decylaldehyd: $C^9H^{19}-CH:O$, und vielleicht Menthon: $C^{10}H^{18}O$.

Das ätherische Öl von *Acacia Cavenia* enthält 8 Proz. Salicylsäure-Methyläther, 50 Proz. Phenole, und zwar besonders Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, 20 Proz. Benzylalkohol, Methyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, Anisaldehyd, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Veilchenketon, (Iron, Ionon) und andere Stoffe (Schimmel & Co.).

Die Blüten von *Acacia Pseudacacia* scheinen Anthranilsäure-Methyläther zu enthalten.

Gardeniaöl, durch Enfleurage aus den Blüten von *Gardenia grandiflora* gewonnen, hat ein spez. Gew. von 1,009 bei 20°. Es enthält als Hauptbestandteil Benzylacetat: $C^6H^5-CH^2.OC^2H^3O$; das eigentliche Aroma wird durch Styrolylacetat: $C^6H^5-CH.OC^2H^3O-CH^3$ (Siedep. 215°), bedingt. Ferner wurden darin aufgefunden: Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, Linalylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)-CO.OCH^3$ (Parone).

Rosenöl.

Oleum Rosarum.

Das Rosenöl wird besonders in Bulgarien durch sehr primitive Destillation der frischen Blüten von *Rosa damascena*, welche hauptsächlich am Südabhang des Balkangebirges, namentlich in der Umgegend von Kazanlik angebaut wird, mit Wasser gewonnen. Etwa 10 kg der frischen Blüten werden in kupfernen, inwendig verzinnten Blasen mit 75 Liter Wasser übergossen und von dem Gemisch alsdann auf freiem Feuer etwa 10 Liter überdestilliert. Die auf diese Weise bei mehreren Operationen gewonnenen Destillate werden miteinander gemischt und von neuem der Destillation unterworfen, bei der nur etwa ein Sechstel abgezogen wird. Das hierbei resultierende Destillat wird zur Abscheidung des Rosenöls bei einer nicht unter 15° herabsinkenden Temperatur einige Tage sich selbst überlassen, hierauf das auf der Oberfläche angesammelte Öl abgeschöpft und das Wasser zur Destillation neuer Rosenblüten verwendet. 3000 bis 5000 kg frischer Rosenblätter sollen 1 kg Rosenöl liefern. Außer in Bulgarien werden nur noch in Kleinasien und Persien namhafte Mengen von Rosenöl gewonnen; die Rosenölproduktion in Algier und in Südfrankreich ist ohne Bedeutung. In neuerer Zeit ist auch von Schimmel & Co. in Leipzig Rosenöl aus den Blüten von *Rosa centifolia* und aus den Blüten von bulgarischen, in Deutschland (Miltitz in Sachsen) kultivierten Rosen gewonnen worden, welches in seinen Eigenschaften mit dem reinen bulgarischen und türkischen Rosenöl durchaus übereinstimmt: Deutsches Rosenöl —, ja ersteres sogar durch die Feinheit des Geruchs noch übertrifft. 5000 bis 6000 kg frischer Rosenblätter liefern hier 1 kg Rosenöl.

Das bulgarische und türkische Rosenöl bilden bei 20° ein blaßgelbliches, dickflüssiges, schwach linksdrehendes Liquidum: $[\alpha]_D = -2$ bis 3°, von 0,850 bis 0,862 spez. Gew. bei 30°. Die Lieblichkeit des Geruchs tritt erst dann ganz hervor, wenn das Rosenöl stark verdünnt wird, sei es durch Lösen in Wasser oder Alkohol oder durch Verreiben mit Zucker. Schon bei 16° scheiden sich in dem Rosenöl glänzende, irisierende, spießige Kristalle aus, welche die ganze Flüssigkeit bis an die Oberfläche derartig durchsetzen, daß ein ziemlich dicker, durchscheinender Kristallbrei entsteht. Sowohl der Er-

starrungspunkt des Rosenöls, sowie der Punkt, bei dem es sich wieder verflüssigt, wechselt nach dem Gehalt an Stearopten. Rosenöl aus den höher gelegenen Regionen des Balkanabhanges, sowie persisches, indisches und deutsches Rosenöl erstarren schon bei + 20° und darüber.

Das deutsche, aus *Rosa damascena* gewonnene Rosenöl bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine grünliche, von Kristallen durchsetzte, weiche Masse vom spez. Gew. 0,845 bis 0,855 bei 30° (Schimmel & Co.).

Das bulgarische und türkische Rosenöl enthalten 12 bis 14 Proz., das deutsche Rosenöl 32 bis 34 Proz. Stearopten (durch Lösen des Öls in der zehnfachen Menge Alkohol von 75 Proz. bei 70 bis 80° und darauffolgendes Abkühlen der Lösung auf 0° quantitativ abscheidbar), Schimmel & Co.

Das naturelle Rosenöl gehört infolge seines eigenartigen Stearoptengehalts zu den in Alkohol am schwersten löslichen ätherischen Ölen; 1 Tl. davon bedarf mehr als 100 Tle. Alkohol von 90 Proz. zur Lösung. Das von dem an sich geruchlosen Stearopten befreite Rosenöl (s. oben) löst sich dagegen in Alkohol von 90 Proz. in jedem Mengenverhältnis. Das Rosenöl besteht aus einem Gemisch eines flüssigen, sauerstoffhaltigen und eines festen, sauerstofffreien Anteils. Der flüssige Anteil des Rosenöls, welcher der alleinige Träger des Wohlgeruchs desselben ist, enthält als Hauptbestandteil (60 bis 70 Proz.) Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, welches mit den Geraniolen des Andropogonöls, Pelargoniumöls, Citronellöls und anderer ätherischer Öle identisch ist: Siedep. 229 bis 230°; spez. Gew. 0,883 bei 15°. Außerdem enthält das flüssige Rosenöl noch 5 bis 10 Proz. Nerol: $C^{10}H^{17}.OH$, kleine Mengen von Links-Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$, sehr geringe Mengen zusammengesetzter Äther, sowie einer honigartig riechenden, nicht näher bekannten Substanz, die im Verein mit dem Nerol und dem auch als Rhodinol, Roseol und Reuniol bezeichneten Geraniol und Citronellol den eigentlichen Rosengeruch bedingt (Baur, U. Eckart, Markownikoff, Reformatzky, Tiemann, Semmler, Bertram, Gildemeister, H. Erdmann, v. Soden, Schimmel & Co. u. a.). Der von Eckart in dem Rosenöl gefundene Äthylalkohol (bis zu 5 Proz.) entsteht nach Schimmel & Co. nur dann, wenn die Rosenblätter auf dem Transport sich erhitzen und gären. Der von v. Soden im deutschen Rosenöl zu 1 Proz. aufgefundene Phenyläthylalkohol: $C^6H^5.CH^2.CH^2.OH$ (s. S. 1124), findet sich auch noch in den abdestillierten frischen Rosenblättern.

Außer Geraniol und Phenyläthylalkohol findet sich in dem deutschen Rosenöl auch Normal-Nonylaldehyd: $C^8H^{17}—CH:O$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Links-Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$ (Schimmel & Co.). Nach v. Soden und Treff enthält das Rosenöl ferner 1 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und 1 Proz. eines flüssigen, optisch inaktiven Sesquiterpenalkohols, Farnesol: $C^{15}H^{26}O$.

Der feste Bestandteil des Rosenöls, das Rosenölstearopten, welches wahrscheinlich von der Epidermis der Kelche und Blumenblätter der Rosen stammt, bildet im reinen Zustande eine farblose, fett- oder wachsartig riechende, optisch inaktive, blätterige Masse, welche bei 33,5° schmilzt. Stearopten aus deutschem Rosenöl schmilzt nach Schimmel & Co. bei 35 bis 36,5°, aus bulgarischem Öl bei 33,5 bis 35°. Die Zusammensetzung desselben soll der Formel $C^{16}H^{34}$ entsprechen. Trotz dieser äußeren Einheitlichkeit ist das Rosenölstearopten kein chemisches Individuum, da es sich in Kohlenwasserstoffe vom Schmelzp. 22° und 40 bis 41° zerlegen läßt.

Prüfung. Der hohe Preis des Rosenöls veranlaßt naturgemäß sowohl den Produzenten als auch den Händler leicht zu Fälschungen des naturellen Produkts. Da diese Fälschungen gewöhnlich schon am Produktionsort selbst

geschehen, so ist wohl mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß gegenwärtig reines, unvermischtes bulgarisches und türkisches Rosenöl nur selten im Handel existiert. Unter diesen Umständen dürfte dem deutschen Rosenöl entschieden der Vorzug gebühren. Der Wert des Rosenöls pflegt meist nur nach dem Geruch (in verdünntem Zustande, s. S. 1286) und nach dem Kristallisationsvermögen bemessen zu werden. Gewöhnlich stellt man in letzterer Beziehung die Anforderung, daß es bei 12,5° eine reichliche Abscheidung der charakteristischen Stearoptenkristalle (s. oben) zeige. Ein Rosenöl, welches diese Erscheinung in normaler Weise zeigt, bietet jedoch noch keineswegs eine Garantie der Unverfälschtheit. Wie bereits erwähnt, gibt es Rosenölsorten, die vermöge ihres Reichtums an Stearopten schon bei 20° und darüber erstarren. Derartige Öle vertragen naturgemäß einen beträchtlichen Zusatz eines fremden Öls, ohne daß der Erstarrungspunkt unter 12,5° herabgedrückt wird. Das fast ausschließliche Verfälschungsmittel des Rosenöls bildet das ätherische Öl von *Cymbopogon Mart. v. Motia*, das sogenannte Rusaöl, indische Geraniumöl oder Palmarosaöl (s. unten). Um den Geruch dieses Öls dem des Rosenöls möglichst ähnlich zu machen, setzt man es 2 bis 3 Wochen lang in flachen Schalen dem Sonnenlicht aus. Ein derartiges Öl wird entweder einfach mit dem reinen Rosenöl vermischt, oder man besprengt die zu destillierenden Rosenblätter damit. Da dieses indische Geraniumöl meist optisch inaktiv ist und sein Hauptbestandteil, das Geraniol, identisch ist mit dem des flüssigen Anteils des Rosenöls (s. oben), so gibt es kaum ein anderes Mittel zum Nachweis desselben, als einen Vergleich des Geruchs und vielleicht der Kristallisationsfähigkeit des zu prüfenden Öls mit dem entsprechenden Verhalten eines als brauchbar anerkannten Produkts. Verfälschungen mit *Oleum Pelargonii*, *Oleum ligni Rhodii*, Rosenholzöl und Sandelholzöl, kommen kaum vor. Auch Zusätze von Walrat oder Paraffin finden zur Erhöhung der Kristallisationsfähigkeit kaum statt, da diese Substanzen sich in wesentlich anderer Weise abscheiden als das Rosenölstearopten. Während letzteres die ganze Flüssigkeit gleichmäßig in durchscheinenden, spießigen Kristallen durchsetzt, scheiden sich jene Zusätze mehr am Boden des Aufbewahrungsgefäßes in mehr oder minder undurchsichtigen Kristallen ab. Walrat enthaltendes Stearopten unterscheidet sich von dem echten durch die teilweise Verseifbarkeit (Bestimmung der Verseifungszahl s. S. 683).

Verdünnt man 1 Tl. Rosenöl mit 5 Tln. Chloroform und 20 Tln. Alkohol und filtriert nötigenfalls nach einer Stunde, so darf mit Wasser angefeuchtetes Lackmuspapier nicht gerötet werden (Pelargonium- und andere Öle).

Das Rosenöl findet direkt keine arzneiliche Anwendung; es dient zur Herstellung feiner Parfüms, von Rosenwasser usw. Als Rosengeraniol wird Geraniol bezeichnet, welches über frische Rosenblätter mit Wasserdampf destilliert ist.

Pelargoniumöl. Das eigentliche oder echte **Geraniumöl** (*Oleum Pelargonii*) wird in Algier, Spanien, Südfrankreich und auf der Insel Réunion besonders aus den frischen Blättern von *Pelargonium roseum*, *P. odoratissimum* und *P. capitatum* durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Die Geraniumblüten sind geruchlos; auch die Stengel und Blattstiele enthalten kein ätherisches Öl. Das Pelargoniumöl ist ein blaßgelbes, linksdrehendes: $[\alpha]_D = -7$ bis 11°, rosenartig riechendes Liquidum von 0,890 bis 0,906 spez. Gew. bei 15°, welches häufig infolge der darin gelösten Pelargonsäure: $C^9H^{18}O^2$, saure Reaktion besitzt. Das Pelargoniumöl enthält als Hauptbestandteil Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, und Geranioläther der Methylcrotonsäure, sowie anscheinend auch der Buttersäure, Valeriansäure und Pelargonsäure. Neben Geraniol findet sich in dem Pelargoniumöl, besonders in dem Réunionöl,

Citronellol: $C^{10}H^{19}.OH$, sowie kleine Mengen von Citral: $C^{10}H^{16}O$, Menthon: $C^{10}H^{18}O$, Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, Amylalkohol: $C^{5}H^{11}.OH$, Pinen: $C^{10}H^{16}$, Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und von einem bei 63° schmelzenden Paraffin (Gintl, Bertram, Gildemeister, Tiemann, Charabot, Schimmel & Co. u. a.).

Das **Rosenholzöl** ist in einer Menge von etwa 0,3 Proz. in der Wurzel und in dem unteren Stamm der auf den Kanarischen Inseln wachsenden Winden, *Convolvulus scoparius* und *C. floridus*, enthalten. Es ist ein dickflüssiges, entfernt rosenartig riechendes Öl, welches nach Gladstone zu vier Fünfteln aus einem bei 249° siedenden Sesquiterpen $C^{15}H^{24}$ besteht, anscheinend jedoch auch Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, enthält. Das von Gladstone untersuchte Öl hatte ein spez. Gew. von 0,906, wogegen ein von Schimmel & Co. aus dem Wurzelholz von *Convolvulus scoparius* dargestelltes Öl ein spez. Gew. von 0,951 bei 15° besaß.

Palmarosaöl, Indisches Geraniumöl, Indisches Grasöl, Ingweröl, Rusaöl, *Oleum Melissae indicae*, wird im mittleren und nördlichen Indien durch Destillation des Grases *Cymbopogon Martini var. Motia* mit Wasserdämpfen gewonnen. Dasselbe ist ein grünlichgelb gefärbtes, dünnflüssiges, optisch inaktives oder schwach rechtsdrehendes Öl von rosenartigem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,888 bis 0,896. Es besteht im wesentlichen aus Geraniol: $C^{10}H^{18}O$. Außer freiem Geraniol enthält das Palmarosaöl auch wechselnde Mengen der Geranioläther der Essigsäure und Normal-Capronsäure, sowie etwa 1 Proz. Dipenten: $C^{10}H^{16}$ (Jacobsen, Gildemeister, Stephan). Das echte, unverfälschte Palmarosaöl löst sich in 3 Tln. Alkohol von 70 Proz.

Citronellaöl. Dem Palmarosaöl ähnlich ist das Citronella- oder Bartgrasöl, welches aus *Andropogon nardus*, einem in Ostindien, auf Ceylon und auf den Molukken kultivierten Grase, erhalten wird. Das Citronellaöl bildet ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,895 bis 0,910 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält 10 bis 15 Proz. Camphen und Dipenten, 1 bis 2 Proz. Links-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, 10 bis 12 Proz. Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, etwa 50 und mehr Proz. Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, sowie geringe Mengen von Methyl-Hexylenketon: CH^{3}–CO–$C^{6}H^{11}$ (s. S. 1304), Methyleugenol: $C^{10}H^{11}(CH^{3})O^{2}$, und Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Gladstone, Bertram, Walbaum u. a.). Gutes Citronellaöl gibt mit 1 bis 2 Tln. Alkohol von 80 Proz. eine klare Lösung, die auch auf weiteren Zusatz von etwa 8 Tln. desselben Alkohols nicht getrübt wird.

Um aus Citronellaöl technisch Geraniol, welches in einigen Handelssorten zu 80 bis 90 Proz. enthalten ist, darzustellen, werden 100 kg davon mit einer Lösung von 10 bis 15 kg Kalihydrat in 50 bis 70 kg Alkohol 2 bis 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, der Alkohol alsdann abdestilliert, das Geraniol mit Wasserdämpfen übergetrieben und durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raume gereinigt. Der in dem Citronellaöl enthaltene Citronellaldehyd wird durch die alkoholische Kalilauge in schwer flüchtige polymere Produkte verwandelt (Schimmel & Co). Auch durch Überführung in die Chlorcalciumverbindung (s. S. 1301) läßt sich Geraniol aus Citronellaöl und anderen geraniolreichen Ölen isolieren.

Außer zur Fälschung des Rosenöls dienen beide Grasöle zum Parfümieren, sowie zum Denaturieren fetter Öle. Die Handelsware enthält bisweilen Alkohol, bisweilen auch fettes Öl und Petroleum.

Gingergrasöl, welches ebenfalls in der Parfümerie Verwendung findet, wird im Innern Indiens dargestellt. Über den Produktionsort und über die

Stammpflanze ist Näheres nicht bekannt. Dasselbe besitzt ein spez. Gew. von 0,9277 bis 0,9458 bei 15°; $[\alpha]_D = -29$ bis $+22°$. Es löst sich in 2 bis 3 Vol. Alkohol von 70 Proz. Dasselbe enthält Rechts-α-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, eine sehr geringe Menge eines Aldehyds $C^{10}H^{16}O$ und inaktiven Carvons: $C^{10}H^{14}O$, sowie 50 bis 60 Proz. alkoholartige Bestandteile: Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Dihydrocuminalkohol: $C^{10}H^{15}.OH$, vom Siedep. 226 bis 227°. Letzterer Alkohol, der im Geruch an Linalool und an Terpineol erinnert, findet sich im Gingergrasöl in rechts- und in linksdrehender Form (Walbaum, Hüthig).

Lemongrasöl, Citronengrasöl, wird aus dem in ganz Indien kultivierten Citronengras, *Andropogon citratus*, gewonnen. Dasselbe bildet eine rötlichgelbe, leicht bewegliche, schwach linksdrehende Flüssigkeit von starkem Citronengeruch und Geschmack. Spez. Gew. 0,895 bis 0,905. Das Lemongrasöl enthält 70 bis 85 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, neben kleinen Mengen von Citronellaldehyd: $C^{10}H^{18}O$, Normal-Decylaldehyd: $C^{10}H^{20}O$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Methyl-Hexylenketon: $CH^3—CO—C^6H^{11}$, und anderen Stoffen (Tiemann, Barbier, Bouveault, Schimmel & Co. u. a.).

Linaloeöl (Aloeholzöl) wird aus dem Holz der in Mexiko heimischen Burseracee *Bursera Delpechiana* durch Destillation gewonnen. Das Öl hat einen angenehmen Geruch; es besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,875 bis 0,890. Der Hauptbestandteil des Linaloeöls ist das Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Semmler, Barbier). Außer Linalool enthält das Linaloeöl 5 Proz. Rechts-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, 1 Proz. Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und etwas Methylheptenol: $C^8H^{15}.OH$, vom Siedep. 178 bis 180° (Schimmel & Co.). Das Linaloeöl, welches gewöhnlich linksdrehend ist, dient zur Herstellung der sogenannten Maiblumenessenz.

Das rechtsdrehende Linaloeöl enthält Rechts-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und etwas Nerol: $C^{10}H^{17}.OH$ (v. Soden). Das aus *Licari Kanali* gewonnene Licariöl enthält als Hauptbestandteil Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$ (Licareol).

Rainfarnöl, *Oleum Tanaceti*, wird durch Destillation der frischen Blüten und Blätter von *Tanacetum vulgare* mit Wasserdämpfen gewonnen (0,15 bis 0,25 Proz.). Es ist eine bewegliche, gelbliche, leicht braun werdende Flüssigkeit von durchdringend widerlichem Geruch und bitterem, brennendem Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,923 (aus frischem Kraut dargestellt) oder 0,954 bei 15° (aus trockenem Kraut gewonnen). Es destilliert zum größten Teil bei 192 bis 207° über. Es enthält etwa 1 Proz. eines Terpens $C^{10}H^{16}$, kleine Mengen von Links-Campher: $C^{10}H^{16}O$, und Borneol: $C^{10}H^{18}O$, sowie als Hauptbestandteil das mit dem Thujon, Absynthol und Salveol identische Keton Tanaceton: $C^{10}H^{16}O$ (s. S. 1364). (Bruylants, Semmler, Schimmel & Co. u. a.) Das Rainfarnöl fand früher arzneiliche Anwendung. Dasselbe besitzt giftige Eigenschaften.

Wurmsamenöl, Zitwersamenöl, *Oleum Cinae*, aus dem sogenannten Wurmsamen, den unentfalteten Blütenköpfchen von *Artemisia Cina*, darstellbar (2 Proz.), ist ein blaßgelbes, dünnflüssiges, widerlich riechendes Öl von 0,925 spez. Gew. bei 20°. Dasselbe enthält als Hauptbestandteil Cineol: $C^{10}H^{18}O$, neben kleinen Mengen von α-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Terpinenol: $C^{10}H^{17}.OH$, vom Siedep. 208 bis 210° (Völckel, Kraut, Wallach, Hell, Schimmel & Co. u. a.).

Safranöl, *Oleum Croci*, aus den Narben von *Crocus sativus* mit Wasserdämpfen im Kohlensäurestrom destillierbar, ist ein blaßgelbes, stark safran-

artig riechendes, leicht veränderliches Liquidum, dessen Zusammensetzung der Formel $C^{10}H^{16}$ entsprechen soll (Kayser).

Jasminöl. Die Blumen von *Jasminum officinale* enthalten nur eine sehr geringe Menge eines sehr wohlriechenden ätherischen Öls, welches gewöhnlich durch Enfleurage, d. h. durch Ausziehen der Blumen mit Fett, fettem Öl oder mit Alkohol gewonnen wird (s. S. 1281). Das reine ätherische Öl, welches aus Jasminpomade durch Extrahieren mit Paraffinöl, Behandeln dieses Auszuges mit Aceton und Abdestillieren des letzteren im Vakuum erhalten wird, bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche beim Abkühlen ein Stearopten ausscheidet. Derartig gewonnenes Jasminöl enthält nach A. Hesse und Fr. Müller 3 Proz. Jasmon: $C^{11}H^{16}O$, ein bei 257 bis 258° siedendes Keton von intensivem Jasmingeruch, 2,5 Proz. Indol: C^8H^7N [1]), 0,5 Proz. Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)CO.OCH^3$ [1]), 60,5 Proz. Benzylacetat: $C^6H^5.CH^2.OC^2H^3O$, 6 Proz. Benzylalkohol: $C^6H^5.CH^2.OH$, 7,5 Proz. Linaloolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, und 15,5 Proz. Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$. Nach Verley soll der Hauptbestandteil des Jasminöls das bei 100 bis 101° (bei 12 mm Druck) siedende Jasmal: $C^9H^{10}O^2$, sein, eine Verbindung, die durch Kondensation von Phenylglycol und Formaldehyd, unter Mitwirkung von Schwefelsäure, synthetisch gebildet werden soll. Hesse und Müller konnten dieses Jasmal nicht in dem Jasminöl finden.

Unechtes Jasminöl wird aus den Blüten von *Philadelphus coronarius* durch Extraktion mit Äther erhalten. Ob letzteres Anthranilsäure-Methyläther enthält, ist noch nicht bewiesen. Das echte Jasminöl dient zur Herstellung von Parfüms.

Tuberoseöl, entsprechend dem Jasminöl aus Tuberoseblüten, *Polyanthes tuberosa*, durch Enfleurage gewonnen, bildet ein zähflüssiges, dunkelgelbes Liquidum von sehr angenehmem Geruch. Bei der Enfleurage wird aus den Tuberoseblüten durch Zersetzung von komplizierter zusammengesetzten Stoffen noch zwölfmal so viel ätherisches Öl gebildet, als dieselben a priori davon bereits enthalten. Das Tuberoseöl soll nach A. Verley als wesentlichen Bestandteil das Tuberon: $C^{13}H^{20}O$, ein ungesättigtes Keton, welches bei 15 mm Druck bei 167° siedet, enthalten (?). Nach A. Hesse enthält das Tuberoseöl Benzylalkohol: $C^6H^5{-}CH^2.OH$, Benzoesäure-Benzyläther: $C^6H^5{-}CO.OC^7H^7$, Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)CO.OCH^3$, Benzoesäure-Methyläther: $C^6H^5{-}CO.OCH^3$, und Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$ (in dem Pomadenöl).

Hopfenöl. Der Hopfen, d. h. die getrockneten weiblichen, unbefruchteten Blütenkätzchen von *Humulus Lupulus*, enthält 0,6 bis 0,8 Proz. eines gelblichen, stark nach Hopfen riechenden, bitter schmeckenden, sehr schwach linksdrehenden ätherischen Öls von 0,86 bis 0,88 spez. Gew. Das Hopfenöl ist ein Gemenge von viel Humulen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1299), mit Dipenten: $C^{10}H^{16}$, und einem dem Myrcen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1351), ähnlichen Diolefin. Das Humulen und das Myrcen machen 80 Proz. des Hopfenöls aus. Außerdem enthält das Hopfenöl eine dem Geraniol: $C^{10}H^{18}O$, ähnliche Verbindung, sowie deren Valeriansäure- und Isononylsäureäther (Chapman).

Das sogenannte Hopfenmehl, Lupulin, liefert etwa 2 Proz. eines ähnlichen Öls.

Rautenöl, *Oleum Rutae.* Die sämtlichen Teile der Gartenraute (*Ruta graveolens*) liefern bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein grünliches oder

---

[1]) Indol und Anthranilsäure-Methyläther scheinen erst bei der Enfleurage aus komplizierter zusammengesetzten Stoffen durch Spaltung gebildet zu werden.

gelbliches ätherisches Öl von starkem, eigenartigem Geruch und scharfem, bitterlichem Geschmack. Das spez. Gew. desselben beträgt bei 15^0 0,830 bis 0,840. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proz., sowie in 2 bis 3 Tln. Alkohol von 70 Proz. Gutes deutsches Rautenöl erstarrt bei $+ 8^0$ kristallinisch. Das Rautenöl besteht etwa zu $^3/_4$ aus dem bei 230 bis 232^0 siedenden Methyl-Nonylketon: $CH^3—CO—C^9H^{19}$ (s. S. 374), gemengt mit wechselnden Mengen von Methyl-Heptylketon: $CH^3—CO—C^7H^{15}$, Phenolen und anderen Stoffen. Terpene scheinen in dem deutschen Rautenöl wenig oder gar nicht vorhanden zu sein. Dagegen enthält es eine geringe Menge von Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$, und anscheinend auch von Methylanthranilsäure-Methyläther: $C^6H^3(CH^3)(NH^2)—CO.OCH^3$ (s. S. 1322); durch letzteren wird die blaue Fluoreszenz des Öls bedingt (Thoms, Houben, Schimmel & Co.).

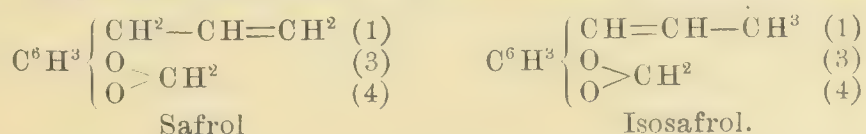
Das Rautenöl findet sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Das französische Rautenöl ist dem deutschen Rautenöl ähnlich. Das algerische Rautenöl stammt von zwei verschiedenen Rutaarten. Das Sommerrautenöl, welches im wesentlichen aus Methyl-Nonylketon besteht, wird aus *Ruta montana*, das Winterrautenöl, welches fast ausschließlich Methyl-Heptylketon enthält, aus *Ruta bracteosa* gewonnen (Carette).

Power und Lees fanden in einem Rautenöl anscheinend algerischen Ursprungs vom spez. Gew. 0,840 bei 15^0 außer genannten Ketonen auch die denselben entsprechenden sekundären Alkohole: Methyl-Heptylalkohol: $CH^3—CH.OH—C^7H^{15}$, vom Siedep. 195 bis 196^0, und Methyl-Nonylalkohol: $CH^3—CH.OH—C^9H^{19}$, vom Siedep. 232^0.

Sassafrasöl, *Oleum Sassafras*, wird in Nordamerika in beträchtlichen Mengen durch Destillation des geraspelten Wurzelholzes und der Wurzelrinde von *Sassafras officinalis* s. *Laurus Sassafras* mit Wasserdämpfen gewonnen (2,6 Proz.). Frisch bereitet ist es ein farbloses, bald gelb bis rötlichgelb werdendes, schwach rechtsdrehendes Öl: $[\alpha]_D = + 2^0$, von fenchelartigem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt 1,070 bis 1,080 bei 15^0. Das Sassafrasöl besteht bis zu 10 Proz. aus Pinen: $C^{10}H^{16}$ (Safren), und Phellandren: $C^{10}H^{16}$, geringen Mengen von Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, aus etwa 80 Proz. eines bei niedriger Temperatur kristallisierbaren, bei 231 bis 233^0 siedenden, bei $+ 11^0$ schmelzenden Stearoptens: $C^{10}H^{10}O^2$ (Safrol), vom spez. Gew. 1,106 bei 15^0, 6,8 Proz. Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und 3 Proz. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, usw. (Power, Kleber). In Alkohol von 90 Proz. löst sich das Sassafrasöl meist in jedem Verhältnis, jedenfalls in 1 bis 2 Volum von 90 Proz.

Das Safrol, welches sich auch in dem Campheröl, Massoyrindenöl, Asarumöl, Muskatnußöl, Zimtwurzelöl, Zimtblätteröl und Sternanisöl (von *Illicium anisatum* und *I. religiosum*) usw. findet, scheidet sich aus dem Sassafrasöl in der Kälte in Kristallen aus; häufig besteht sogar das Handelsprodukt fast ausschließlich daraus. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge (100 g Safrol, 250 g KOH, 500 ccm Alkohol, 24 Stunden im Wasserbade erhitzt) geht das Safrol in das damit isomere Isosafrol über:



$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll} CH^2-CH{=}CH^2 & (1) \\ O \\ O \end{array}\!\!>CH^2 \quad \begin{array}{l}(3)\\(4)\end{array}\right.$$

Safrol

$$C^6H^3\left\{\begin{array}{ll} CH{=}CH-CH^3 & (1) \\ O \\ O \end{array}\!\!>CH^2 \quad \begin{array}{l}(3)\\(4)\end{array}\right.$$

Isosafrol.

Das Isosafrol bildet ein bei 246 bis 248^0 siedendes Öl, welches auch bei -18^0 flüssig bleibt. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Isosafrol reichliche Mengen von Piperonal: $C^8H^6O^3$ (5 g Isosafrol, 25 g $K^2Cr^2O^7$, 8 g H^2SO^4, 80 g H^2O).

Safrol und Isosafrol lösen sich in Alkohol in jedem Mengenverhältnis; konzentrierte Salpetersäure löst beide mit intensiv roter Farbe. Beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) liefert das Safrol und das Isosafrol je als Endprodukt Piperonal: $C^8H^6O^3$, s. S. 1140, und Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$.

Als Zwischenprodukte liefert das Safrol bei dieser Oxydation zunächst ein bei 82° schmelzendes Glycol: $CH^2O^2 : C^6H^3—CH^2—CH . OH—CH^2 . OH$, ferner Homopiperonylsäure: $CH^2O^2 : C^6H^3—CH^2—CO . OH$, vom Schmelzpunkt 127°, und Piperonoylsäure: $CH^2O^2 : C^6H^3—CO—CO . OH$, vom Schmelzp. 148°.

Isosafrol liefert bei der Oxydation mit $KMnO^4$ zunächst ein bei 101° schmelzendes Glycol: $CH^2O^2 : C^6H^3—CH . OH—CH . OH—CH^3$, und Piperonoylsäure.

Das Isosafrol ist synthetisch aus Piperonal in verschiedener Weise dargestellt, z. B. durch Erhitzen desselben mit Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid und Destillieren der hierbei gebildeten, bei 193° schmelzenden Methylenhomokaffeesäure: $CH^2O^2 : C^6H^3—CH{=}C . CH^3—CO . OH$, mit Ätzkalk. Auch beim Kochen des Äthyl-Piperonylalkohols: $CH^2O^2 : C^6H^3 —CH . OH—CH^2—CH^3$, wird durch Wasserabspaltung Isosafrol gebildet. Dieser Alkohol entsteht bei der Behandlung des Additionsproduktes von Piperonal und Magnesiumäthyljodid: $C^2H^5 . Mg . J$, mit Wasser.

Das Sassafrasöl findet zum Parfümieren von Seifen, sowie, besonders in Amerika, als Volksarzneimittel Anwendung; bisweilen dient es auch als Verfälschungsmittel teuerer ätherischer Öle.

Das Sassafrasblätteröl ist ein citronenartig riechendes, rechtsdrehendes Liquidum vom spez. Gew. 0,872 bei 15°. Dasselbe enthält Pinen, Phellandren und Myrcen (s. S. 1351), sowie Citral: $C^{10}H^{16}O$, Geraniol: $C^{10}H^{17} . OH$, und Linalool: $C^{10}H^{17} . OH$, frei und als Essigsäure- und Valeriansäureäther (Power, Kleber).

Das Sassafrasrindenöl, zu 7 Proz. in trockener Wurzelrinde enthalten, zeigt bei 15° ein spez. Gew. von 1,075. Dasselbe enthält dieselben Bestandteile wie das Sassafrasholzöl.

Das Öl der Rinde von *Cinnamomum pedatinervium* (0,92 Proz.) enthält 50 Proz. Safrol, 30 Proz. Linalool: $C^{10}H^{17} . OH$, 1 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, und 10 bis 20 Proz. Terpene (Goulding).

Ostindisches Sandelholzöl, *Oleum ligni santalini*, durch Destillation des gelben ostindischen Sandelholzes (von *Santalum album*) gewonnen (2,5 bis 4 Proz.), ist ein blaßgelbliches bis gelbes, dickflüssiges, linksdrehendes: $[\alpha]_D = -17$ bis 20°, Liquidum von angenehmem, ambraartigem Geruch. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,975 bis 0,985. In der Kälte erstarrt es fast vollständig. Das ostindische Sandelholzöl siedet bei 300 bis 340°. Es besteht nach Chapoteaut, Guerbet, v. Soden u. a. aus 90 Proz. Santalol: $C^{15}H^{24}O$ **(Gonorol),** Siedep. 300 bis 310°, und etwa 10 Proz. Santalen: $C^{15}H^{24}$, Siedep. 261 bis 262°. Der als Santalol: $C^{15}H^{23} . OH$, bezeichnete Alkohol ist jedoch nach Guerbet und v. Soden ein Gemisch von zwei einander sehr ähnlichen Sesquiterpenalkoholen, von denen der eine, das α-Santalol, vom Siedep. 301 bis 302°, optisch inaktiv, der andere, das β-Santalol, vom Siedep. 309 bis 310°, linksdrehend ist. Auch das linksdrehende Santalen: $C^{15}H^{24}$, setzt sich aus α- und β-Santalen vom Siedep. 253 bis 254° und 263 bis 264° zusammen.

Außer Santalol und Santalen enthält das ostindische Sandelöl auch noch kleine Mengen von kristallisierbarer, bei 157° schmelzender Teresantalsäure: $C^{10}H^{14}O^2$, und zwar frei und als zusammengesetzter Äther.

Aus den leicht flüchtigen Anteilen, dem Vorlauf, des ostindischen Sandelholzöles wurde ein dem Pinen ähnlicher, nach Aschan auch im schwedischen und sibirischen Fichtennadelöl vorkommender Kohlenwasserstoff, Santen: C^9H^{14}, vom Siedep. 139 bis 140° und ein bei 214 bis 215° siedendes, linksdrehendes Keton, das Santalon: $C^{11}H^{16}O$, isoliert (Guerbet, F. Müller).

Das Santen: C^9H^{14}, ist optisch inaktiv. Mit Nitrosylchlorid (s. S. 1308), liefert es ein bei 108° schmelzendes, blau gefärbtes Nitrosochlorid: C^9H^{14} . NOCl, welches bei der Aufbewahrung in ein farbloses Polymerisationsprodukt übergeht. Beim Erhitzen auf etwa 90° geht letzteres wieder in das blau gefärbte Produkt über (F. Müller).

Bei der Behandlung mit $KMnO^4$ geht das Santen zunächst in ein bei 193° schmelzendes Glycol: $C^9H^{14}(OH)^2$, und bei weiterer Oxydation in ein flüssiges Diketon: $C^9H^{14}O^2$, über. Letzteres läßt sich durch alkalische Bromlösung zu der bei 121° schmelzenden 1,3-Pentamethylendicarbonsäure: $C^5H^8(CO.OH)^2$, oxydieren (Semmler).

Ein dem Santen sehr ähnlicher, vielleicht sogar damit identischer Kohlenwasserstoff: C^9H^{14}, wird beim Kochen von Teresantalsäure mit verdünnter Schwefelsäure gebildet.

Das ostindische Sandelholzöl dient besonders zu Parfümeriezwecken; neuerdings findet dasselbe auch an Stelle des Copaivabalsams Anwendung zu arzneilichen Zwecken. Es löse sich in Alkohol von 90 Proz. in jedem Verhältnis, sowie in Alkohol von 70 Proz. bei 20° im Verhältnis von 1 : 5. Auch durch einen weiteren Zusatz von Alkohol von 70 Proz. werde letztere Lösung nicht getrübt. Westindisches Sandelholzöl erfordert 50 bis 70 Tle., Cedernholzöl mehr als 100 Tle. Alkohol von 70 Proz. zur Lösung.

Zur Ermittelung des Santalolgehalts, welcher in gutem ostindischen Sandelholzöl mindestens 90 Proz. beträgt, erhitzt man 10 g desselben in einem Kölbchen, in dessen Öffnung ein als Rückflußkühler wirkendes langes Glasrohr eingepaßt ist, eine Stunde lang mit dem gleichen Volum Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreien Natriumacetats zum Sieden. Nach dem Erkalten wird das acetylierte Öl wiederholt mit Wasser und mit verdünnter Sodalösung (1 : 20) gewaschen, nach dem vollständigen Entsäuern über Chlorcalcium getrocknet und filtriert. 4 bis 5 g (genau gewogen) dieses acetylierten Öls werden hierauf mit 25 ccm alkoholischer Normal-Kalilauge eine Stunde lang am Rückflußkühler erhitzt und nach dem Erkalten die nicht verbrauchte Normal-Kalilauge mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure (Phenolphtaleïn als Indikator) zurücktitriert. Jedes Cubikcentimeter der zur Verseifung verbrauchten Normal-Kalilauge entspricht 0,220 g Santalol.

Das südaustralische Sandelholzöl von *Santalum Preissii* ist bei gewöhnlicher Temperatur fest; spez. Gew. 1,022; dasselbe soll nach Berkenheim einen bei 102° schmelzenden Alkohol $C^{15}H^{24}O^2$ enthalten. Das westaustralische Sandelholzöl von *S. cygnorum* hat ein spez. Gew. von 0,963 bei 15°. Das westindische Sandelöl von *Amyris balsamifera* ist rechtsdrehend; spez. Gew. 0,963 bis 0,967 bei 15°; dasselbe enthält Rechts-Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Galipen: $C^{15}H^{24}$, und Amyrol, einen Sesquiterpenalkohol von terpentinartiger Konsistenz. Das Amyrol läßt sich in einen rechtsdrehenden, bei 299° siedenden Alkohol $C^{15}H^{25}.OH$ und in einen niedriger siedenden, anscheinend optisch inaktiven Alkohol $C^{15}H^{23}.OH$ zerlegen. Ferner findet sich in dem westindischen Sandelholzöl, vielleicht als Essigäther, ein bei 117° schmelzender, als Amyrolin: $C^{14}H^{12}O^3$, bezeichneter Alkohol (v. Soden, Rojahn, Deußen). Das rechtsdrehende ostafrikanische Sandelöl von *Osyris tenuifolium* hat ein spez. Gew. von 0,948 bei 15° (Schimmel & Co.).

Cedernholzöl, *Oleum cedrae virginicae,* das ätherische Öl des Holzes von *Juniperus virginiana* (3,5 Proz.), bildet ein linksdrehendes: $[\alpha]_D = -30$ bis 40°, dickflüssiges Liquidum von 0,945 bis 0,960 spez. Gew. oder eine weiche, kristallinische Masse, welche aus einem Gemenge von flüssigem, bei 262° siedendem Cedren: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1299), und festem, bei 85° schmelzendem Cederncampher: $C^{15}H^{26}O$, Cedrol, besteht (Walter, Chapman, Rousset, Semmler u. a.). Dient zu optischen Zwecken und zum Parfümieren des Bleistiftholzes.

Das Cedernblätteröl (von *Juniperus virginiana*) ist ein linksdrehendes, dünnflüssigeres Liquidum von 0,884 spez. Gew. bei 15°; dasselbe enthält Limonen: $C^{10}H^{16}$, Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneoläther (Schimmel & Co.).

Das ätherische Öl von *Juniperus chinensis* ist dem von *J. virginiana* ähnlich. Das Libanon-Cedernöl von *Cedrus Libani* ist rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +80°$. Dasselbe hat ein spez. Gew. von 0,9427 bei 15° und destilliert im wesentlichen zwischen 270 und 290° über (Schimmel & Co.).

Cedrelaholzöl, aus dem Holz amerikanischer Cedrelaarten (*Meliaceae*), welches zur Herstellung von Zigarrenkisten dient, ist je nach dem Ursprung gelb oder hellblau gefärbt. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (Schimmel & Co.).

Cascarillöl. Die Cascarillrinde (von *Croton Eluteria*) liefert bei der Destillation etwa 1,5 Proz. eines gelblichen, aromatisch riechenden und schmeckenden, schwach rechtsdrehenden ätherischen Öls von 0,914 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält 2 Proz. freie Cascarillsäure: $C^{11}H^{20}O^2$, vom Siedep. 268 bis 270°, geringe Mengen von Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, und Stearinsäure: $C^{18}H^{36}O^2$, 0,3 Proz. Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, 11 Proz. eines flüssigen Alkohols: $C^{15}H^{23}.OH$, 10 Proz. eines bei 155 bis 157° siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, 8,8 Proz. Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, 13,2 Proz. Cymol: $C^{10}H^{14}$, 10,5 Proz. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 256°, 33 Proz. Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 260 bis 265° und andere Stoffe (Fendler).

Baldrianöl, *Oleum Valerianae.* Bei der Destillation der frisch getrockneten und zerkleinerten Baldrianwurzel (von *Valeriana officinalis*) resultieren 0,5 bis 1,2 Proz. eines neutralen oder doch nur schwach sauer reagierenden ätherischen Öls. Alte Baldrianwurzel liefert stets ein sauer reagierendes Öl. Die Farbe des Öls ist je nach der Art der zur Destillation verwendeten Baldrianwurzel gelb, bräunlich oder grünlich. Auch der Geruch desselben ist je nach dem Alter des Öls ein verschiedener. Das aus frisch getrockneter Baldrianwurzel frisch dargestellte Baldrianöl besitzt nur einen schwachen, nicht unangenehmen Geruch; erst bei der Aufbewahrung, namentlich bei Berührung mit der Luft, nimmt es einen durchdringenden, widrigen Baldriangeruch und damit gleichzeitig auch saure Reaktion an. Die frische Wurzel der in voller Vegetation befindlichen Baldrianpflanze zeigt fast gar keinen Geruch; letzterer tritt erst beim Trocknen derselben, anscheinend durch Enzymwirkung auf. Das Baldrianöl besitzt große Neigung zum Verharzen. Auch das frisch destillierte Öl ist etwas dickflüssig. Es dreht die Polarisationsebene nach links: $[\alpha]_D = -8$ bis 13°. Sein spez. Gew. schwankt bei 15° zwischen 0,930 und 0,950. Es löst sich in einer gleichen Menge Alkohol von 90 Proz.

Das Baldrianöl enthält etwa 20 Proz. eines bei 150 bis 160° siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, welches in Links-Pinen und Links-Camphen zerlegt werden kann. Es enthält ferner Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$; Ameisensäure-, Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneocamphers: $C^{10}H^{17}.OCHO$, $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$, bei 225 bis 260° siedend.

Die hochsiedenden Anteile des Baldrianöles enthalten ein linksdrehendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, einen flüssigen Alkohol: $C^{15}H^{26}O$, und einen in Blättchen kristallisierenden, bei 132⁰ schmelzenden Alkohol: $C^{10}H^{20}O^{2}$ (Oliveri). Nach Bruylants sollen diese Anteile Borneoläther: $C^{10}H^{17}.O.C^{10}H^{17}$, eine bei 285 bis 290⁰ siedende, grünlich gefärbte, sirupartige Flüssigkeit, enthalten. Nach letzterem Autor findet sich in dem Baldrianöl auch noch eine bei 205 bis 215⁰ siedende flüssige Verbindung $C^{10}H^{18}O$, die bei der Oxydation Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, und andere Stoffe liefert und vielleicht aus einem Gemisch von Terpineol und Borneol besteht. Wird bei der Destillation der in der Retorte verbleibende, über 300⁰ siedende, dickflüssige Rückstand weiter erhitzt, so destilliert noch eine geringe Menge eines tief blau gefärbten Öls über.

Fügt man zu der Lösung von 1 Tl. Baldrianöl in 20 Tln. Schwefelkohlenstoff 1 Tl. konzentrierte Schwefelsäure zu, so färbt sich die Mischung rot und auf Zusatz von 1 Tl. Salpetersäure (1,20 spez. Gew.) schön violett oder blau (Flückiger). Auch durch Salpetersäure allein (1,35 spez. Gew.) erleidet das Baldrianöl vorübergehend eine Blaufärbung.

Das Baldrianöl findet Anwendung als innerliches Arzneimittel. Die Reinheit desselben ergibt sich durch das Äußere, den Geruch, das spez. Gew. und durch die leichte Löslichkeit in Alkohol von 90 Proz.

Das **Speikwurzelöl,** zu etwa 1,5 Proz. aus der Wurzel von *Valeriana celtica* gewonnen, ist wesentlich verschieden vom Baldrianöl. Es hat einen aromatischen, an Römisch-Kümmelöl und Patschuliöl erinnernden Geruch. Das spez. Gew. beträgt 0,967; es siedet bei 250 bis 300⁰ (Schimmel & Co.).

Kessowurzelöl, aus der japanischen Baldrianwurzel, *Valeriana officinalis*, stammend (Ausbeute 6 Proz.), besitzt einen ungemein aromatischen Geruch. Spez. Gew. 0,990; Siedep. 170 bis 305⁰. Es enthält wie das gewöhnliche Baldrianöl Terpene: $C^{10}H^{16}$, und zwar Links-Pinen, Links-Camphen und Dipenten, sowie Borneol, Terpineol und den Essigsäure- und Valeriansäureäther des Borneols. Außerdem sind darin 30 bis 40 Proz. des gegen 300⁰ siedenden, zähflüssigen Kessylacetats: $C^{14}H^{23}O^{2}.C^{2}H^{3}O$, vom spez. Gew. 1,03 enthalten, sowie geringe Mengen von Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und von blau gefärbtem Öl (Bertram, Gildemeister).

Der Kessylalkohol: $C^{14}H^{24}O^{2}$, welcher durch Verseifung des Kessylacetats gewonnen wird, bildet farblose, geruchlose, bei 85⁰ schmelzende, rhombische Kristalle. Mit Säuren liefert er, ebenso wie das Kessylacetat, rote bis violette Färbungen.

Das **Angelicaöl,** *Oleum Angelicae radicis*, durch Destillation der Wurzel von *Archangelica officinalis* mit Wasserdämpfen gewonnen (etwa 1 Proz.), bildet ein gelbliches, allmählich bräunlich werdendes, etwas dickflüssiges, rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +24$ bis 32⁰, Liquidum von aromatischem Geruch und Geschmack. Sein spez. Gew. beträgt nach Schimmel & Co. 0,866 bis 0,874 bei 15⁰. Das Angelicaöl enthält eine kleine Menge eines bei 158⁰ siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$, als Hauptprodukt Rechts-Phellandren und ein bei 250⁰ siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Beilstein, Wiegand, Schimmel & Co.). Aus den hochsiedenden Anteilen des Angelicaöls isolierten Ciamician und Silber feine, bei 74 bis 77⁰ schmelzende Kristallblättchen. Bei der Verseifung dieser Anteile resultierten Methyl-Äthyl-Essigsäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, und Oxypentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^{3}$, vom Schmelzp. 84⁰. Das Angelicaöl dient zur Likörfabrikation.

Das ätherische Öl des Angelicasamens, *Oleum Angelicae seminis* (Ausbeute 1,15 Proz.), ist im frisch bereiteten Zustande ein bernsteingelbes, rechts-

drehendes Liquidum von 0,855 spez. Gew. bei 15⁰. Außer Terpenen (Phellandren) der Formel $C^{10}H^{16}$ enthält es Äther der Methyl-Äthyl-Essigsäure (s. S. 462) und der Oxymyristinsäure: $C^{14}H^{28}O^3$. Letztere Säure kristallisiert in weißen, perlmutterglänzenden, bei 51⁰ schmelzenden Blättchen (R. Müller).

Irisöl, *Oleum Iridis florentinae* (Veilchenwurzelöl), durch Destillation der zerkleinerten Wurzel von *Iris florentina* mit Wasserdämpfen darstellbar (Ausbeute 0,1 bis 0,2 Proz.), bildet eine gelbe, butterartige, bei 40 bis 50⁰ schmelzende Masse von veilchenartigem Geruch. Der feste Anteil des Irisöls (etwa 85 Proz.), der sogenannte Iriscampher, besteht aus Myristinsäure: $C^{14}H^{28}O^2$ (Flückiger); der flüssige Anteil, welcher allein der Träger des lieblichen Geruchs ist, enthält neben Äthern der Myristinsäure und Ölsäure das veilchenartig riechende Keton Iron: $C^{13}H^{20}O$ oder $C^{11}H^{17}—CO—CH^3$ (Tiemann, Krüger). Als weitere Bestandteile des destillierten Irisöls ermittelten Schimmel & Co. Furfurol: $C^5H^4O^2$, Diacetyl: $CH^3—CO—CO—CH^3$, Nonylaldehyd: $C^8H^{17}—CH:O$, Decylaldehyd: $C^9H^{19}—CH:O$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und ein Keton $C^{10}H^{18}O$. Das durch Extraktion aus der Iriswurzel dargestellte Irisöl enthält auch Ölsäurealdehyd: $C^{18}H^{34}O$. Das Irisöl dient zu Parfümeriezwecken.

Das Iron ist eine farblose, in starker Verdünnung angenehm veilchenartig riechende, rechtsdrehende Flüssigkeit, die bei 16 mm Druck bei 144⁰ siedet und bei 20⁰ ein spez. Gew. von 0,939 besitzt. Durch 12stündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Iren: $C^{13}H^{18}$, ein farbloses Öl, über. Dasselbe steht zu dem Tetrahydronaphtalin: $C^{10}H^{12}$, in Beziehung.

Ein dem Iron in der Konstitution nahestehendes, damit isomeres Keton Jonon: $C^{13}H^{20}O$, welches synthetisch gewonnen werden kann, gleicht dem Iron nahezu im Geruch; letzteres wird als „Veilchenduft" für Parfümeriezwecke verwendet.

Das Jonon wird durch molekulare Umlagerung des Pseudojonons: $C^{13}H^{20}O$, gewonnen, indem letzteres mit verdünnter Schwefelsäure einige Stunden zum Sieden erhitzt wird. Es siedet unter 12 mm Druck bei 126 bis 128⁰ und hat bei 20⁰ ein spez. Gew. von 0,935. Dieses Jonon ist ein Gemisch aus zwei isomeren, einander sehr ähnlichen Ketonen, dem α- und dem β-Jonon. In starker Verdünnung besitzt das Jonon den Geruch der frischen blühenden Veilchen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Jonon in einen dem Iren ähnlichen Kohlenwasserstoff, das Jonen: $C^{13}H^{18}$, über, welcher als Endoxydationsprodukt, ebenso wie das Iren, Dimethyl-Homophtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)C(CH^3)^2—CO.OH$, liefert (Schmelzp. 123⁰).

Das Pseudojonon läßt sich durch Kondensation von Citral (s. S. 1303) mit Aceton gewinnen. Zu diesem Zweck werden gleiche Teile davon mit gesättigtem Barytwasser mehrere Tage lang geschüttelt, das Reaktionsprodukt alsdann mit Äther ausgeschüttelt und durch wiederholte Rektifikation im luftverdünnten Raume gereinigt. Das Pseudojonon siedet unter 12 mm Druck bei 143 bis 145⁰ (Tiemann, Krüger).

Iwarancusaöl, Vetiveröl, welches in geringer Menge (0,4 bis 1 Proz.) in der Wurzel von *Andropogon muricatus* enthalten ist, zeigt einen dem Irisöl ähnlichen Geruch. Es ist dickflüssig, besitzt ein spez. Gew. von 1,01 bis 1,02 bei 15⁰ und löst sich in 2 Vol.-Tln. Alkohol von 80 Proz. Rechtsdrehend.

Über die Bestandteile des Iwarancusaöls ist bisher wenig bekannt. Nach Genvresse und Langlois enthält es ein bei 262 bis 263⁰ siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und einen flüssigen Terpenalkohol $C^{15}H^{25}.OH$. Bacon isolierte daraus eine flüssige Säure $C^{15}H^{24}O^2$.

Resedablütenöl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Es wird zu 0,002 Proz. aus den frischen Blüten der *Reseda odorata* durch Enfleurage erhalten. Über das Öl der Resedawurzel s. S. 1162.

Reseda-Geraniol wird ein Geraniol genannt, von dem 1 kg über 500 kg frische Resedablüten destilliert ist.

Veilchenblütenöl (0,0031 Proz.), aus Veilchenblüten durch Enfleurage erhalten, ist ein stark rechtsdrehendes: $[\alpha]_D = +104^0$, Liquidum vom spez. Gew. 0,920 bei 15^0, welches erst in einer Verdünnung von 1:5000 bis 1:10000 seinen angenehmen Duft entfaltet (v. Soden).

Arnicaöl. Die Wurzel von *Arnica montana* enthält je nach ihrem Alter 0,4 bis 1,1 Proz. eines grünlichgelben Öls von 0,9975 spez. Gew. bei 15^0. Dasselbe besteht zu $^1/_5$ aus dem Isobuttersäureäther des Phlorols: $C^8H^9O.C^4H^7O$, zu $^4/_5$ aus dem Dimethyläther des Thymohydrochinons (s. S. 1098), sowie in geringer Menge aus dem Methyläther eines Phlorols (Siegel).

Kondakow fand in dem Arnicawurzelöl außer obigen Verbindungen einen ungesättigten, bei 176 bis 180^0 siedenden Kohlenwasserstoff, einen festen, bei 69^0 schmelzenden und einen schwefelhaltigen Stoff.

Der Dimethyläther des Thymohydrochinons findet sich, neben Sesquiterpen, auch zu 75 bis 80 Proz. im Ayapanaöl von *Eupatorium triplinerve* (Semmler).

Das Arnicawasser, welches bei der Destillation des Arnicaöls gewonnen wird, enthält Isobuttersäure neben geringen Mengen von Ameisensäure und Valeriansäure.

Die Zusammensetzung des in der Kälte erstarrenden ätherischen Öls der Blüten von *Arnica montana* (Ausbeute 0,04 Proz.) ist nicht näher bekannt. Spez. Gew. 0,905 bei 15^0.

Kuromojiöl, aus dem Holz von *Lindera sericea*, einer japanischen Laurinee, dargestellt, hat bei 18^0 ein spez. Gew. von 0,901. Dasselbe enthält nach Kwasnik Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, Terpineol: $C^{10}H^{18}O$, und Links-Carvon: $C^{10}H^{14}O$.

Ein von Schimmel & Co. 1907 untersuchtes linksdrehendes Kuromojiöl besaß corianderartigen Geruch und ein spez. Gew. von 0,8942 bei 15^0. Dasselbe enthielt neben Terpenen Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, und Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und zwar letzteres besonders in Gestalt seines Essigsäureäthers.

Erythroxylonöl, zu 2,5 Proz. in dem Holze von *Erythroxylon Monogynum* enthalten, bildet eine klebrige Kristallmasse von angenehmem, an Guajakholzöl erinnerndem Geruch. Enthält einen in glänzenden, bei 117 bis 118^0 schmelzenden Nadeln kristallisierenden Alkohol $C^{20}H^{31}.OH$ (Schimmel & Co.).

Guajakholzöl, das ätherische Öl des Holzes von *Bulnesia Sarmienti*, einer südamerikanischen Guajakart (6 Proz.), ist ein zähflüssiges, bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch erstarrendes Liquidum von veilchen- und teeartigem Geruch. Dasselbe enthält ein gut kristallisierendes, bei 91^0 schmelzendes, linksdrehendes, früher Champacol genanntes Stearopten: $C^{15}H^{26}O$, den Guajakalkohol oder das Guajol. Durch Erhitzen mit $KHSO^4$ liefert das Guajol linksdrehendes Guajen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 123 bis 124^0 (9 mm Druck). Das Guajol, welches sich auch in dem als *Kajoe garoe* bezeichneten Holz von Neu-Guinea findet (Eyken), trägt den Charakter eines tertiären Alkohols (Schimmel & Co., Wallach).

Dem Guajol scheint das rechtsdrehende Gonystylol: $C^{15}H^{26}O$, aus dem Holz von *Gonystylus Miquelianus* nahe zu stehen. Schmelzp. 82^0. (Eyken.)

Champacaöl, ein hellgelbes, dünnflüssiges, im Geruch an Irisöl erinnerndes Liquidum vom spez. Gew. 0,907 bis 0,940, wird aus den Blüten von *Michelia Champaca* und *M. longifolia* gewonnen. Dasselbe enthält 60 Proz. Links-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, wenig Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und Methyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, sowie Äther der Methyl-Äthylessigsäure: $C^5H^{10}O^2$. Die schwach blaue Fluoreszenz scheint durch eine geringe Menge von Anthranilsäure-Methyläther: $C^6H^4(NH^2)—CO.OCH^3$, bedingt zu sein (Schimmel & Co.).

Atractylisöl, aus der Wurzel der japanischen Komposite *Atractylis ovata* dargestellt (7 Proz.), ist ein gelblich gefärbtes, kristallinisch erstarrendes Liquidum. Dasselbe enthält als Hauptbestandteil einen inaktiven, bei 59° schmelzenden Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{25}.OH$, das Atractylol. Durch Erhitzen mit $KHSO^4$ geht das Atractylol in Atractylen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 260 bis 263° über (Shimoyama, Gadamer, Amenomiya).

Damianablätteröl, von *Turnera diffusa, T. microphylla* und *T. aphrodisiaca* (0,9 Proz.), ist ein grünliches, dickflüssiges Öl von chamillenartigem Geruch. Spez. Gew. 0,940 bis 0,986; Siedep. 250 bis 310°. Enthält in den hochsiedenden Anteilen ein blau gefärbtes Öl (Schimmel & Co.).

Boldoblätteröl, von *Peumus Boldus* stammend (2 Proz.), zeigt pfefferartigen, narkotischen Geruch. Spez. Gew. 0,957 bei 15°. Dasselbe ist fast optisch inaktiv. Es enthält Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Cineol: $C^{10}H^{18}O$, (zusammen 30 Proz.), sowie 40 bis 45 Proz. Ascaridol: $C^{10}H^{16}O^2$ (s. S. 1347) — Schimmel & Co.

Ein von Tardy untersuchtes Boldoblätteröl zeigte nur ein spez. Gew. von 0,876; $[\alpha]_D = -6^0$. Dasselbe enthielt Terpene und Sesquiterpene, sowie Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)CH:O$, und Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$.

Xanthoxylumöl, aus dem Samen von *Xanthoxylum Hamiltonianum* dargestellt (3,8 Proz.), ist ein hellgelbes, angenehm nach Bergamottöl und Geraniumöl riechendes Liquidum. Zur Desodorierung von Jodoform empfohlen (Schimmel & Co.).

Evodiaöl, von *Evodia simplex*, ist ein gelbgrünes, leicht bewegliches, linksdrehendes Liquidum vom spez. Gew. 0,974 bei 15°. Dasselbe enthält Methyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, und ein Paraffin vom Schmelzp. 80 bis 81°.

Porstöl, Porschöl, zu 0,4 bis 1 Proz. im Kraut von *Ledum palustre* enthalten, zeigt ein spez. Gew. von 0,932 bis 0,963 bei 15°. Es siedet zwischen 180 und 250°. Nach Fröhde ist es ein rötliches, sauer reagierendes, dickflüssiges Öl, welches an Kalilauge Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure, sowie eine ölige, stark riechende Säure: $C^8H^{10}O^4$ (?), abgibt. Außerdem soll dasselbe ein bei 160° siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, ein bei 240 bis 242° siedendes Öl: $C^{10}H^{16}O$, und Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$ (s. dort), enthalten.

Lomidse fand in dem Porstöl auch ein bei 282 bis 286° siedendes Keton: $C^{15}H^{24}O$.

Verbenaöl wird aus den Blättern der in Spanien und Südfrankreich kultivierten *Verbena triphylla* s. *Lippia citriodora* gewonnen. Dasselbe besitzt einen angenehmen, citronenartigen Geruch. Spez. Gew. 0,900 bis 0,926. Das Drehungsvermögen ist je nach der Abstammung ein verschiedenes. Das gleiche scheint mit der Zusammensetzung der Fall zu sein. Das Verbenaöl enthält 25 und mehr Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, sowie Verbenon: $C^{10}H^{16}O$, ein bei 103 bis 104° (16 mm Druck) siedendes, campher- und pfefferminzartig riechendes Keton (Barbier, Kerschbaum u. a.).

Theulier fand in dem Verbenaöl auch Links-Limonen: $C^{10}H^{16}$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, und ein bei 62,5° schmelzendes Paraffin.

Das ätherische Öl von *Lippia scaberrima* besitzt campherartigen Geruch und ist rechtsdrehend. Spez. Gew. 0,950 bei 15° (Power, Tutin).

Kikublätteröl, von *Pyrethrum indicum* (Japan) stammend, riecht campherartig. Spez. Gew. 0,885; Siedep. 165 bis 175°. Kikublütenöl siedet zwischen 180 und 220° (Schimmel & Co.).

Das aus der frischen blühenden Pflanze *Pyrethrum parthenium* (0,05 Proz.) gewonnene Öl vom spez. Gew. 0,960 bei 15° enthält Links-Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneoläther (Dessaignes, Chautard).

Nigellaöl, Schwarzkümmelöl, zu etwa 0,4 Proz. in dem Samen von *Nigella damascena* enthalten, ist ein fenchel- oder bittermandelartig riechendes Liquidum von 0,899 spez. Gew. bei 15°, welches als solches und in seinen Lösungen infolge eines Gehaltes an Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, bläulich fluoresziert.

Asarumöl, das Öl der Wurzel von *Asarum europaeum* (1,1 Proz.), ist ein dickflüssiges, bräunlich gefärbtes Liquidum von 1,046 spez. Gew. Dasselbe enthält Links-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eugenolmethyläther: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, vom Siedep. 247 bis 253°, Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$ (s. dort), und höher siedende, sauerstoffhaltige Stoffe (Petersen).

Das ätherische Öl der Wurzel von *Asarum canadense* (3 Proz.) zeigt ein spez. Gew. 0,953. Linksdrehend. Es scheint die gleichen Bestandteile zu enthalten wie das Öl von *A. europaeum*, mit Ausnahme des Asarons, welches darin fehlt. Als weitere Bestandteile wurden ermittelt ein Phenol $C^9H^{12}O^2$ von kreosolartigem Geruch, Rechts-Linalool: $C^{10}H^{17}.OH$, Links-Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$, Methyl-Eugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, ein Lakton $C^{14}H^{20}O^2$, ein blau gefärbtes Öl, Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$, und andere Stoffe. Bei der Destillation spaltet das Öl von *A. canadense* beträchtliche Mengen von Essigsäure, vermutlich als Zersetzungsprodukt eines zusammengesetzten Äthers des Linalools und Geraniols, ab (Power, Petersen).

Das ätherische Öl der Wurzel von *Asarum arifolium* hat ein spez. Gew. von 1,06 bei 15°. Schwach linksdrehend. Es enthält als Hauptbestandteil Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$; ferner finden sich darin Links-Pinen: $C^{10}H^{16}$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Methyl-Eugenol und Methyl-Isoeugenol: $C^{10}H^{11}(CH^3)O^2$, Asaron: $C^{12}H^{16}O^3$, sowie andere Stoffe (E. R. Miller).

Curcumawurzelöl, das ätherische Öl der Wurzel von *Curcuma longa* (5 Proz.), ist orangegelb gefärbt; spez. Gew. 0,942 bei 15°. Dasselbe enthält α-Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und nach Jackson und Mencke einen bei 158 bis 163° (12 mm Druck) siedenden Alkohol, das Turmerol: $C^{13}H^{18}O$ (?).

Wird das Curcumaöl mit starker Natronlauge gekocht, so wird daraus zu 50 Proz. ein Keton, das Curcumon: $C^{13}H^{18}O$, gebildet. Farbloses, ingwerartig riechendes, bei 121° (10 mm Druck) siedendes Öl, welches bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Terephtalsäure: $C^6H^4(CO.OH)^2$, und Methyl-Acetophenon: $CH^3—CO—C^6H^4.CH^3$, liefert (Rupe).

Zittwerwurzelöl (1,6 Proz.) aus *Curcuma Zedoaria*; spez. Gew. 0,927 bei 15°. Enthält als Hauptbestandteil Cineol: $C^{10}H^{18}O$, ferner α-Pinen, Terpinen: $C^{10}H^{16}$, Terpineol: $C^{10}H^{17}.OH$, Terpinenol: $C^{10}H^{17}.OH$, und ein gegen 250° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Schimmel & Co.).

Galgantwurzelöl (1 Proz.), aus *Alpinia Galanga*; spez. Gew. 0,920. Enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$ (25 Proz.), Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$ (Horst, Schindelmeiser u. a.).

Schlangenwurzelöl (1 bis 2 Proz.), aus *Aristolochia Serpentaria*; spez. Gew. 0,98 bis 0,99. Enthält als Hauptbestandteil Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Spica). Das Öl von *A. reticulata* (1 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,973 bei 20°. Dasselbe enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Valeriansäure-Borneoläther: $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$ (60 Proz.) — Peacock.

Bärwurzelöl (0,6 Proz.), aus *Meum athamanticum*; spez. Gew. 0,999 bei 21°, ist im Geruch dem Levisticumöl ähnlich. Es siedet zwischen 170 und 300° (Schimmel & Co.).

Eberwurzöl (1,5 Proz.), aus *Carlina acaulis*; spez. Gew. 1,033 bei 19°. Enthält als Hauptbestandteil flüssiges Carlinaoxyd: $C^{13}H^{10}O$, vom Siedep. 167 bis 168° (20 mm Druck), ein Furanderivat, welches durch Reduktion in eine Tetrahydroverbindung übergeht. Letztere wird durch Oxydation mit $KMnO^4$ in Phenylbuttersäure: $C^6H^5.CH^2–CH^2–CH^2–CO.OH$ (Schmelzp. 62°), verwandelt. Außerdem enthält das Eberwurzöl 12 bis 15 Proz. Carlinen: $C^{15}H^{24}$ (Siedep. 140°, 20 mm Druck), sowie etwas Palmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^2$ (Semmler).

Nelkenwurzöl (0,04 Proz.), aus *Geum urbanum*, enthält Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$ (Bourquelot, Hérissey).

Angosturarindenöl (1,5 Proz.), aus *Galipea Cusparina*, ist linksdrehend; spez. Gew. 0,930 bis 0,960. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$, optisch inaktives, bei 255 bis 260° siedendes Galipen: $C^{15}H^{24}$, und das bei 260 bis 270° siedende inaktive Galipol: $C^{15}H^{25}.OH$ (Beckurts, Troeger).

Tetrantheraöl. Das Öl der Früchte (4 bis 5 Proz.) von *Tetranthera citrata* (Lauraceae) hat ein spez. Gew. von 0,885 bis 0,893 bei 15°. Dasselbe enthält 64 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, und 20 Proz. Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$. Das Öl der Blätter von *T. citrata* hat ein spez. Gew. von 0,9013 bei 15°. Es enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$. Das Öl der Rinde von *T. citrata* hat ein spez. Gew. von 0,906 bei 15°. Dasselbe enthält Citral: $C^{10}H^{16}O$, Citronellal: $C^{10}H^{18}O$, und Geraniol: $C^{10}H^{17}.OH$ (Charabot, Laloue).

Knöterichöl, zu 0,053 Proz. im Kraute von *Polygonum Persicaria* enthalten, enthält Essigsäure und Buttersäure, sowie eine kristallinische, campherartige Substanz: Persicariol (Holst).

Kobuschiöl, zu 0,45 Proz. aus den Blättern und jungen Zweigen von *Magnolia Kobus* gewonnen, hat ein spez. Gew. von 0,945 bei 15°. Es enthält 15 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, 16 Proz. Anethol: $C^{10}H^{12}O$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, und Estragol: $C^{10}H^{12}O$ (Charabot, Laloue, Schimmel & Co.).

Ein von Asahina und Nakamura untersuchtes japanisches Kobuschiöl hatte nur ein spez. Gew. von 0,892 bei 15°. Dasselbe enthielt kein Anethol, sondern Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$.

Vitexöl. Das Öl der Blätter von *Vitex Agnus Castus* (0,48 Proz.) hat ein spez. Gew. von 0,901 bei 15°. Dasselbe enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$, sowie anscheinend Sabinen: $C^{10}H^{16}$, und ein Chinon (Schimmel & Co.).

Leptospermumöl, von *L. Liversidgei*, enthält 35 Proz. Citral: $C^{10}H^{16}O$, Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und Sesquiterpene (Baker, Smith).

Lebermoosöle. *Mastigobrium trilobatum* liefert 0,93 Proz. eines rechtsdrehenden Öls vom spez. Gew. 0,946 bei 15°, siedend bei 260 bis 270°. *Loioscyphus Taylori* liefert 1,6 Proz. eines linksdrehenden Öls vom spez. Gew. 0,978

bis 0,986 bei 20°. Dasselbe enthält einen Terpenalkohol $C^{15}H^{25}.OH$ (Siedep. 260 bis 265°), sowie Sesquiterpene vom Siedep. 260 bis 278° und 280 bis 290° (K. Müller).

Wenig bekannte ätherische Öle. Das Öl der Beifußwurzel, *Artemisia vulgaris* (0,1 Proz.), ist butterartig, hat ein spez. Gew. von 0,920. Das Öl des Beifußkrautes hat ein spez. Gew. von 0,907; dasselbe enthält Cineol: $C^{10}H^{18}O$. Das Costuswurzelöl, *Costus speciosus* (1 Proz.), ist rechtsdrehend, spez. Gew. 0,982. Das Peucedanumöl, *Peucedanum officinale* (0,2 Proz.), scheidet in der Kälte einen festen, bei 100° schmelzenden Stoff ab, spez. Gew. 0,902. Das Pimpinellwurzelöl, *Pimpinella Saxifraga* (0,025 Proz.), siedet zwischen 240 und 310°, spez. Gew. 0,959. Das Moschuswurzelöl, *Ferula Sumbul* (1,37 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,941.

Das Culilabanrindenöl, *Laurus Culilaban* (3,5 Proz.), enthält Eugenol: $C^{10}H^{12}O^{2}$, und Methyleugenol: $C^{11}H^{14}O^{2}$. Das Casca preciosa-Öl der Rinde von *Mespilodaphne pretiosa* (1,1 Proz.) riecht zimtartig, spez. Gew. 1,118. Das Para-Cotorindenöl (1,5 Proz.), vom spez. Gew. 1,018, enthält als Hauptbestandteil Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben Methyleugenol: $C^{11}H^{14}O^{2}$. Das Wintersrindenöl: *Drimys Winteri* (0,64 Proz.), hat ein spez. Gew. von 0,945.

Das Moschussamenöl, *Hibiscus Abelmoschus* (0,1 bis 0,25 Proz.), erstarrt infolge eines Gehaltes an Palmitinsäure bei gewöhnlicher Temperatur, spez. Gew. 0,900 bei 25°. Das Perseablätteröl, *Persea gratissima*, enthält Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, und als Hauptbestandteil Estragol: $C^{10}H^{12}O$, spez. Gew. 0,960. Das Goldrutenöl von *Solidago canadensis*, spez. Gew. 0,859, enthält 85 Proz. Terpene, die im wesentlichen aus Pinen und etwas Phellandren und Dipenten bestehen; die höher siedenden Anteile enthalten Cadinen: $C^{15}H^{24}$, Borneol: $C^{10}H^{18}O$, und Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^{2}H^{3}O$ (Schimmel & Co.). Das Helichrysumöl von *Helichrysum Stoechas*, spez. Gew. 0,873, enthält Pinen: $C^{10}H^{16}$; das Öl von *H. angustifolium* hat ein spez. Gew. von 0,918. Das Indigoferaöl der Blätter von *Indigofera galegoides*, spez. Gew. 1,046, enthält Benzaldehyd-Cyanwasserstoff: $C^{6}H^{5}.CH:O + HCN$.

III. Stickstoffhaltige ätherische Öle

sind bisher nur in geringer Anzahl bekannt (s. S. 1305). Über die stickstoffhaltigen Öle von *Tropaeolum majus*, von *Lepidium sativum* und von *Nasturtium officinale* s. S. 1161 und 1162.

IV. Schwefelhaltige ätherische Öle

finden sich besonders in der Familie der Cruciferen vor und gehören zum Teil zur Gruppe der Allylverbindungen. Die beststudierten davon, das Cochleariaöl, das Öl von *Allium ursinum* und das Allylsenföl, sind bereits früher (s. S. 835, 747 und 836) eingehender besprochen, die weniger bekannten hierbei kurz erwähnt worden. Über das ätherische Öl der Wurzel von *Reseda odorata* s. S. 1162.

Das Knoblauchöl, *Oleum Allii sativi* (Ausbeute 0,09 Proz.), ist ein gelbliches, intensiv knoblauchartig riechendes Liquidum von 1,0525 spez. Gew. bei 14,5°. Dasselbe enthält nach Semmler kein Allylsulfid: $(C^{3}H^{5})^{2}S$, und keine Terpene, sondern etwa 6 Proz. eines bei 66 bis 69° (16 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^{6}H^{12}S^{2}$, und etwa 60 Proz. eines bei 78 bis 80° (15 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^{6}H^{10}S^{2}$. Der Rest wird gebildet von Verbindungen der Formel $C^{6}H^{10}S^{3}$ und $C^{6}H^{10}S^{4}$.

Das Zwiebelöl, *Oleum Allii cepae* (Ausbeute 0,005 Proz.), ist ein linksdrehendes, bräunliches Liquidum von 1,041 spez. Gew. bei 8,7°. Das Zwiebelöl enthält nach Semmler ebenfalls kein Allylsulfid und keine Terpene, sondern als Hauptbestandteil das bei 75 bis 83° (10 mm Druck) siedende Disulfid: $C^6H^{12}S^2$, neben schwefelreicheren Verbindungen derselben Radikale.

Das Asa foetida-Öl, durch Destillation der *Asa foetida* mit Wasserdämpfen gewonnen, bildet eine linksdrehende, sehr unangenehm riechende Flüssigkeit von 0,970 bis 0,980 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält 6 bis 8 Proz. eines wahrscheinlich mit Pinen identischen Terpens, 20 Proz. eines blau gefärbten Öls $(C^{10}H^{16}O)^n$, welches durch Einwirkung von Natrium in Cadinen: $C^{15}H^{24}$, übergeht, 45 Proz. eines bei 80 bis 85° (9 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^7H^{14}S^2$, 20 Proz. eines bei 126 bis 127° (9 mm Druck) siedenden Disulfids: $C^{11}H^{20}S^2$, sowie geringe Mengen $C^8H^{16}S^2$ und $C^{10}H^{12}S^2$ (Semmler).

E. Campherarten.

Als Campherarten faßt man eine Anzahl durch Flüchtigkeit und eigentümlichen Geruch ausgezeichnete, kristallisierbare, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehende Pflanzenstoffe zusammen, welche sich meist bei der Abkühlung sauerstoffhaltiger ätherischer Öle oder beim Stehen derselben an der Luft ausscheiden. Von den zahlreichen Verbindungen, welche dieser Körperklasse angehören, ist bereits eine beträchtliche Anzahl, besonders weniger genau bekannter, bei den betreffenden ätherischen Ölen erwähnt worden (s. dort). Im nachstehenden sollen besonders zwei der wichtigsten und am besten studierten Campherarten, der Laurineencampher (Rechts-Campher) und der Borneocampher (Rechts-Borneol), eine eingehendere Erörterung finden.

Laurineencampher: $C^{10}H^{16}O$.

Molekulargewicht: 152 (*152,13 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 78,88; H: 10,60; O: 10,52.)

Syn.: Campher, Rechts-Campher, Camphor, Japancampher, *Camphora.*

Geschichtliches. Der Laurineencampher, gewöhnlich schlechtweg „Campher“ genannt, scheint in der Mitte des 6. Jahrh. durch die Araber nach Europa gelangt zu sein.

Vorkommen. Der Laurineencampher findet sich in allen Teilen des in China und Japan heimischen Campherbaums, *Laurus Camphora* s. *Cinnamomum Camphora* s. *Camphora officinarum.* Die älteren Bäume enthalten den Campher meist im festen, kristallisierten Zustande (2 bis 3 Proz.), während die jüngeren Bäume, namentlich in den Zweigen und Blättern, nur Campheröl, ein Gemisch von Dipenten: $C^{10}H^{16}$, mit Laurineencampher und anderen Stoffen (s. unten) enthalten. Es ist daher wahrscheinlich, daß der Laurineencampher erst allmählich durch Oxydation jenes Terpens bzw. durch Umwandlung eines in den Ölzellen

gebildeten ätherischen Öls entstanden ist. Auch manche andere ätherische Öle, z. B. das Rosmarinöl, das Lavendelöl, das Sassafrasöl, das Basilicumöl, das Dalmatiner Salbeiöl und das Öl von *Chenopodium ambrosioides*, enthalten Stearoptene, welche mit dem Laurineencampher identisch sind.

Bildung. Laurineencampher wird gebildet durch Oxydation von Campheröl (s. oben) und von Rechts-Borneocampher mit Salpetersäure; durch Einwirkung von unterchloriger Säure auf Borneocampher oder auf Borneolchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (Kachler); durch Oxydation von rechtsdrehendem Camphen (s. S. 1292) mittels Platinmohr oder Chromsäure (Riban); durch Behandlung von rechtsdrehendem Terpentinöl mit Kaliumpermanganat; durch Oxydation von Cymol usw. Produkte von der Zusammensetzung und den wesentlichen Eigenschaften des Laurineencamphers werden auch gebildet bei der Einwirkung oxydierender Agenzien auf verschiedene ätherische Öle. Die hierbei entstehenden Campher unterscheiden sich jedoch teilweise in ihrem optischen Verhalten von dem rechtsdrehenden Laurineencampher, indem sie zum Teil linksdrehend, zum Teil optisch inaktiv sind. Über die Gewinnung von künstlichem Campher s. unten.

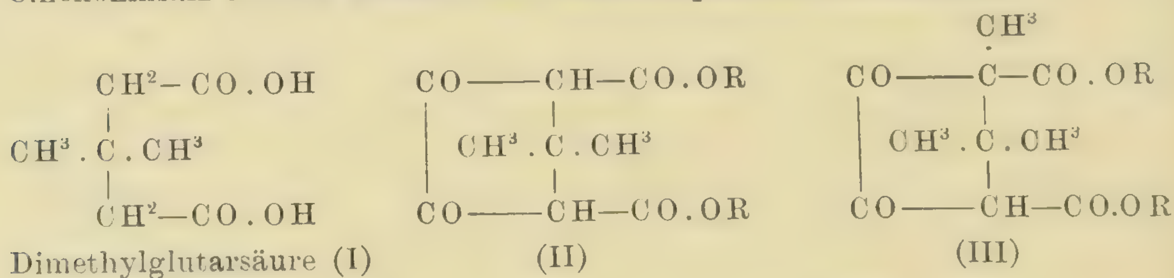
Gewinnung. Der Laurineencampher wird in Japan und besonders auf der Insel Formosa, sowie in kleinerer Menge auch in Südchina gewonnen. Die Gewinnung des Camphers geschah bis zur Einführung des japanischen Camphermonopols (1899) nur in sehr primitiver Weise, indem das zerkleinerte Wurzel- und Stammholz der älteren Campherbäume der Einwirkung von Wasserdämpfen ausgesetzt wurde. Nach diesem Verfahren kocht man das Campherholz in eisernen Kesseln mit Wasser direkt aus, oder man läßt die in kesselartigen Gefäßen entwickelten Wasserdämpfe durch das zerkleinerte, auf dem durchlöcherten Deckel derselben befindliche Holz streichen. Der mit den Wasserdämpfen verflüchtigte Campher wird in tönernen, mit Reisstroh oder Binsen gefüllten Helmen oder Töpfen, welche man über jene kesselartigen Gefäße stülpt, aufgefangen. Der an dem Stroh und den Binsen als graues körniges Pulver sich ansetzende Campher wird alsdann herausgenommen, durch Pressen von Wasser und anhaftendem Campheröl befreit und hierauf direkt in den Handel gebracht. Aus dem hierbei abfallenden Campheröl kann durch Abkühlen, namentlich nach vorhergegangener fraktionierter Destillation, noch eine beträchtliche Menge Campher gewonnen werden. Die Reinigung des Rohcamphers geschah früher fast ausschließlich erst in Europa, namentlich in Paris, London, Hamburg, Holland. Der Rohcampher, welcher, abgesehen von der anhaftenden Feuchtigkeit, noch mehrere Prozente Verunreinigungen enthält, wird zu diesem Zweck mit etwas Kohle, Sand, Ätzkalk oder Eisenfeile gemischt und alsdann in besonderen flachen Glaskolben, welche in einem Sandbade erhitzt werden, der Sublimation unterworfen. Anfänglich wird die Masse rasch auf 120° erhitzt, um alle Feuchtigkeit daraus zu entfernen, hierauf steigert man die Temperatur auf 190° und schließlich allmählich auf 200°. Der sublimierende Campher setzt sich in dem oberen Teil der lose verstopften Kolben, welche hinreichend heiß sein müssen, um die Bildung eines lockeren Sublimats zu vermeiden, als eine dichte, kristallinische Masse an. Der auf diese Weise raffinierte Campher gelangt in Gestalt von gewölbten, durchscheinenden Kuchen von 3 bis 5 kg Gewicht, die in der

Mitte mit einem der Öffnung des Sublimationsgefäßes entsprechenden Loch versehen sind, in den Handel.

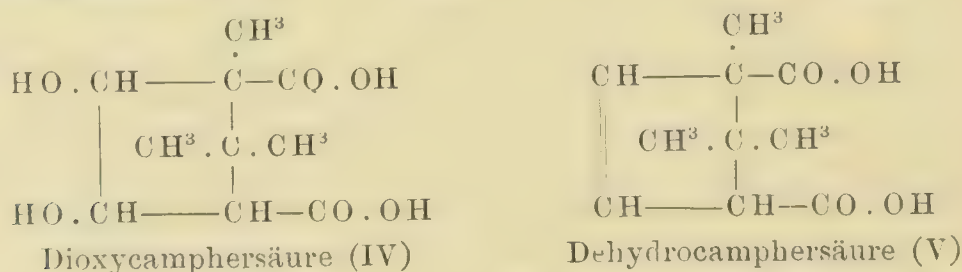
Mit dem Inkrafttreten des Camphermonopols ist eine große Zahl der alten primitiven Camphergewinnungsöfen beseitigt und durch rationellere ersetzt worden. Die japanische Regierung hat größere Fabriken angelegt, z. B. in Taipeh, in denen nicht nur der Rohcampher in reinerem Zustande, sondern zum Teil auch in raffinierter Form dargestellt wird.

Um sich von dem japanischen Camphermonopol, welches eine bedeutende Preiserhöhung für den im Handel befindlichen Campher herbeigeführt hat, unabhängig zu machen, sind in der Neuzeit in Mexiko, Kanada und Florida, sowie auf Ceylon, in Algier, Ostafrika usw. Versuche angestellt, den Campherbaum in großem Umfange zu kultivieren. Auch die Blätter und jüngeren Zweige des Campherbaums dienen versuchsweise zur Gewinnung des Camphers.

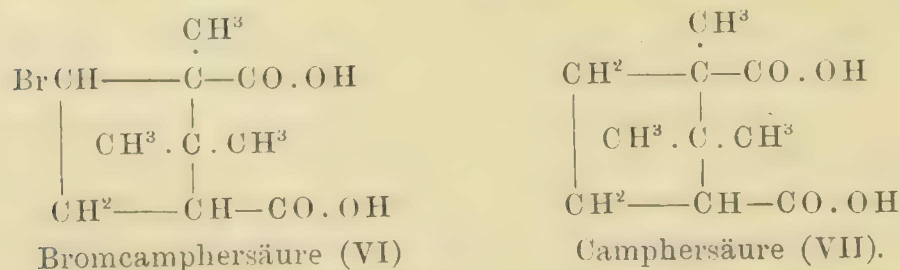
Eine Totalsynthese des Laurineencamphers ist dadurch ermöglicht, daß es G. Komppa gelang, die Camphersäure künstlich darzustellen, und zwar ausgehend von der Dimethylglutarsäure (I), einer Säure, die durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Dimethylhydroresorcin, ein Kondensationsprodukt aus Malonsäureäther und Mesityloxyd, erhalten wird. Dimethylglutarsäure wird zu diesem Zwecke durch Einwirkung von Oxalsäureäther, bei Gegenwart von Natriumalkoholat, in Diketoapocamphersäureäther (II) verwandelt, dieser durch Methylierung mit Natrium und Jodmethyl in alkoholischer Lösung in Diketocamphersäureäther (III) und letzterer durch Natriumamalgam in Dioxycamphersäure (IV) übergeführt. Aus Dioxycamphersäure läßt sich dann durch Reduktion mit HJ und Phosphor Dehydrocamphersäure (V), hieraus durch Erhitzen mit HBr in Eisessiglösung Bromcamphersäure (VI) und endlich aus dieser durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure racemische (d, l-)Camphersäure (VII) gewinnen, die sich durch Überführung in das Cinchoninsalz in ihre Rechts- und Linkskomponente zerlegen läßt.



Dimethylglutarsäure (I) (II) (III)



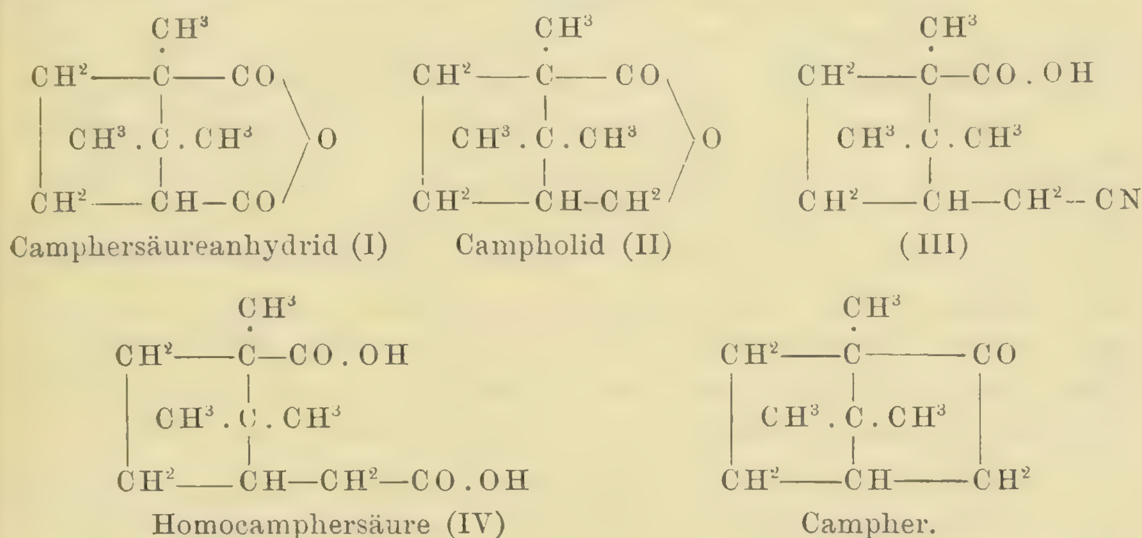
Dioxycamphersäure (IV) Dehydrocamphersäure (V)



Bromcamphersäure (VI) Camphersäure (VII).

Ausgehend von der Rechts-Camphersäure läßt sich dann der Campher weiter nach den Angaben von Haller, Bredt u. a. darstellen, indem die-

selbe zunächst in das Anhydrid (I) verwandelt, dieses durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung in Campholid (II) und letzteres durch HCN in Homocamphersäurenitril (III) übergeführt wird. Aus diesem Nitril läßt sich die Homocamphersäure (IV) und durch trockene Destillation deren Calciumsalzes Campher gewinnen.



Camphersäureanhydrid (I) Campholid (II) (III)

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH^3 \\ CH^2—C—CO.OH \\ \quad CH^3.C.CH^3 \\ CH^2—CH—CH^2—CO.OH \end{array}$$

Homocamphersäure (IV)

$$\begin{array}{l} \quad\quad CH^3 \\ CH^2—C——CO \\ \quad CH^3.C.CH^3 \\ CH^2—CH——CH^2 \end{array}$$

Campher.

Das **Campheröl**, welches bei der Gewinnung des Rohcamphers in sehr großen Mengen als Nebenprodukt gewonnen wird, enthält in den leichter flüchtigen Anteilen außer kleinen Mengen von Acetaldehyd: $CH^3—CH:O$, und eines gegen 160° siedenden Terpens: $C^{10}H^{16}$ (Rechts-Pinen und Camphen), wie schon erwähnt, Dipenten: $C^{10}H^{16}$, sowie geringe Mengen von Phellandren: $C^{10}H^{16}$, und Rechts-Limonen: $C^{10}H^{16}$. Der bei 175 bis 180° siedende Anteil des Campheröls vom spez. Gew. 0,895 und 0,900 findet als „leichtes Campheröl" als Ersatz des Terpentinöls technische Verwendung. Die höher siedenden Anteile des Campheröls enthalten außer Campher: $C^{10}H^{16}O$, Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$ (Cadinen und Bisabolen), Safrol: $C^{10}H^{10}O^2$, Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$, Cineol: $C^{10}H^{18}O$, Fenchon: $C^{10}H^{16}O$, und, wie es scheint, auch Terpineol: $C^{10}H^{18}O$. Die höher siedenden Anteile des Campheröls finden als „schweres Campheröl" in Gestalt eines grünen, bei 240 bis 270° siedenden Liquidums vom spez. Gew. 0,960 bis 0,970 technische Verwendung (Schimmel & Co., Wallach u. a.).

Eigenschaften. Der Laurineencampher bildet entweder durchscheinende, körnig kristallinische, zähe Massen oder bei langsamer Sublimation oder Kristallisation aus Alkohol glänzende, harte, dem hexagonalen System angehörende Kristalle. Er besitzt einen durchdringenden, eigenartigen Geruch und einen brennenden, bitterlichen Geschmack. Beim Zerreiben in einem Mörser backt er zusammen; nur nach dem Benetzen mit Alkohol oder mit Äther läßt er sich zu einem feinen Pulver zerreiben. Sein spez. Gew. beträgt bei 0° ein wenig über 1,0; bei 15° 0,993. Er schmilzt bei 175° und siedet bei 204°. Seine konzentrierte alkoholische Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts ab, die Ablenkung nimmt jedoch mit steigender Verdünnung sehr rasch ab. Auch die Natur des Lösungsmittels ist von Einfluß auf die Stärke der Drehung. In 20 proz. alkoholischer Lösung beträgt $[\alpha_D] = + 44,22°$ (E. Beckmann). In Wasser löst sich der Campher nur sehr wenig (etwa 1 : 1200), trotzdem besitzt eine solche

Lösung noch sehr deutlich den Geruch und den Geschmack des Camphers. In Alkohol, in Äther, in Schwefelkohlenstoff, in Chloroform, in Essigsäure, in flüssigen Kohlenwasserstoffen, sowie in fetten und in ätherischen Ölen ist der Campher leicht löslich. Trotz des hohen Schmelz- und Siedepunktes verdampft derselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich rasch. Auf Wasser geworfen zeigen kleine Campherstückchen eine lebhafte, kreisende Bewegung, indem gleichzeitig Verdunstung und in geringem Maße auch Lösung stattfindet. Verreibt man trockenes Chloralhydrat, Phenol, Thymol oder Menthol mit Campher, so verflüssigt sich die ganze Masse. Auch Chlorwasserstoff, sowie Stickstoffdioxyd und Schwefligsäureanhydrid verflüssigen den Campher, ohne ihn jedoch zu verändern. Schon an der Luft, rascher beim Erwärmen verliert die in letzterem Fall resultierende Flüssigkeit Chlorwasserstoff bzw. Stickstoffdioxyd und Schwefligsäureanhydrid, so daß schließlich unveränderter Campher zurückbleibt.

Übergießt man eine kleine Messerspitze des zerriebenen, käuflichen Laurineencamphers auf einem Uhrglase mit 10 Tropfen Vanillinsalzsäure (1 Tl. Vanillin, 100 Tle. Salzsäure von 25 Proz.), so tritt nach einigen Minuten eine schöne Rosafärbung auf. Wendet man unter obigen Bedingungen 10 Tropfen eines vollständig erkalteten Gemisches aus 2 Vol. Vanillinsalzsäure und 2,5 Vol. Schwefelsäure an, so tritt nach 2 Stunden eine Grün-, nach 7 bis 8 Stunden eine Blaufärbung ein. Diese Farbenreaktionen werden jedoch nur durch eine geringe Beimengung verursacht, welche sich in dem käuflichen Laurineencampher findet. Chemisch reiner Laurineencampher und reiner synthetischer Campher liefern daher diese Farbenreaktionen nicht (Bohrisch).

Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst den Campher ohne Zersetzung; auf Zusatz von Wasser scheidet er sich daher unverändert wieder aus der Lösung ab. In der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung unter Bildung von Carvenon: $C^{10}H^{16}O$ (Siedep. 235°), Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1101), und Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, statt. Wird der Campher mit rauchender Salpetersäure behandelt oder mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,37 destilliert, so schwimmt in letzterem Fall auf dem Destillat eine ölige Flüssigkeit von der Zusammensetzung $(C^{10}H^{16}O)^2 . N^2O^5$, welche in Alkohol und in Äther ohne Zersetzung löslich ist, durch Wasser aber in Campher und Salpetersäure zerlegt wird. Durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure geht der Campher in Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$, und in Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$, über (s. unten). Bei der Oxydation mittels Chromsäure wird außer letzteren beiden Säuren, als weiteres Oxydationsprodukt derselben, noch Adipinsäure: $C^6H^{10}O^4$, gebildet.

Phosphorsäureanhydrid oder geschmolzenes Chlorzink zerlegen bei der Destillation den Campher in Para-Cymol: $C^{10}H^{14}$, und Wasser:



$$C^{10}H^{16}O = C^{10}H^{14} + H^2O.$$

Neben Para-Cymol entstehen hierbei infolge sekundärer Prozesse Toluol, Xylol, Mesitylen, Pseudocumol, Durol usw. Glatter verläuft die Überführung des Camphers in Para-Cymol durch Destillation desselben (2 Tle.) mit Phosphorpentasulfid (1 Tl.):



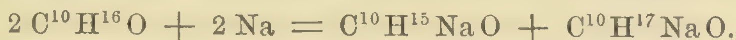
$$5\,C^{10}H^{16}O + P^2S^5 = 5\,C^{10}H^{14} + P^2O^5 + 5\,H^2S.$$

Neben Cymol wird bei letzterer Reaktion auch eine geringe Menge von Thiocymol: $C^{10}H^{13}.SH$, gebildet.

Chlorgas wirkt auf trockenen Campher nur wenig ein. Bei der Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Campherlösung wird schwer löslicher *α*-Chlorcampher: $C^8H^{14}<\begin{matrix}CHCl\\ \vdots\\ CO\end{matrix}$, Schmelzp. 93⁰, und leichter löslicher, vielleicht mit dem *α*-Chlorcampher stereoisomerer *β*-Chlorcampher, Schmelzp. 100⁰, gebildet. Brom führt je nach den obwaltenden Bedingungen den Campher in Campherdibromid: $C^{10}H^{16}Br^2O$, bzw. in Monobromcampher: $C^{10}H^{15}BrO$, und Dibromcampher: $C^{10}H^{14}Br^2O$, über (s. unten). Erhitzt man den Campher mit $^1/_5$ Tl. Jod längere Zeit am Rückflußkühler und destilliert dann ab, bis das Thermometer 170⁰ zeigt, so verbleibt im Rückstande Carvacrol: $C^{10}H^{14}O$ (s. S. 1101), welches durch Lösen in Natronlauge und Wiederabscheiden durch Salzsäure leicht daraus gewonnen werden kann. Das auf diese Weise gewonnene Carvacrol wurde früher Campherkreosot genannt. Außer Carvacrol entstehen hierbei Äthyl-Xylol: $C^6H^3(CH^3)^2C^2H^5$, Tetramethylbenzol: $C^6H^2(CH^3)^4$, und der Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{20}$.

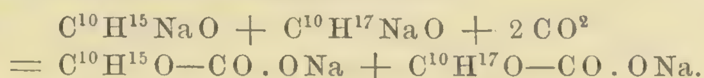
Phosphorpentachlorid führt den Campher in die kristallisierbaren Chloride $C^{10}H^{16}Cl^2$ und $C^{10}H^{15}Cl$ über.

Läßt man Natrium auf eine bei 90⁰ gesättigte Lösung von Campher in Toluol einwirken, so scheidet sich nach Baubigny ein Gemenge von Natriumcampher: $C^{10}H^{15}NaO$, und von Natriumborneol: $C^{10}H^{17}NaO$, aus:



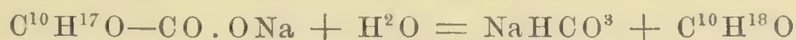
$$2\,C^{10}H^{16}O + 2\,Na = C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO.$$

Wird alsdann das Gemenge beider Natriumverbindungen in einem Strom von Kohlensäureanhydrid auf 100⁰ erhitzt, so gehen sie über in camphocarbonsaures und borneolcarbonsaures Natrium:



$$C^{10}H^{15}NaO + C^{10}H^{17}NaO + 2\,CO^2$$
$$= C^{10}H^{15}O{-}CO.ONa + C^{10}H^{17}O{-}CO.ONa.$$

Schüttelt man letzteres Gemenge mit Wasser, so scheidet sich aus der filtrierten Lösung infolge einer Zersetzung des borneolcarbonsauren Natriums:



$$C^{10}H^{17}O{-}CO.ONa + H^2O = NaHCO^3 + C^{10}H^{18}O$$

allmählich Rechts-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, aus; aus dem Filtrat davon kann durch Säuren kristallinische Camphocarbonsäure: $C^{10}H^{15}O{-}CO.OH$, abgeschieden werden. Letztere schmilzt bei 128⁰ und zerfällt bei nur wenig höherer Temperatur in Campher und Kohlensäureanhydrid.

Über die technische Überführung des Laurineencamphers in Borneol s. S. 1400.

In geringer Menge wird Rechts-Borneol aus Laurineencampher auch gebildet beim Kochen des letzteren mit alkoholischer Kalilauge. Ein Teil des Camphers verharzt hierbei, ein anderer Teil geht in die einbasische Campholsäure: $C^{10}H^{18}O^2$, über. Letztere Säure entsteht auch beim Leiten von Campherdampf über Natronkalk, der auf 400⁰ erhitzt ist, sowie bei der Einwirkung von Kalium auf eine Lösung von Campher in Petroleum. Farb-

lose, bei 105° schmelzende Prismen oder Blättchen, die sublimierbar und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht die Campholsäure in Camphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, und in Camphoronsäure: $C^9H^{14}O^6$, über.

Löst man Natrium (1 Atom) durch Erwärmen in einer Lösung von Campher (1 Mol.) in Toluol auf und fügt unter Abkühlen Ameisensäure-Äthyläther (1 Mol.) zu, so wird Campheraldehyd, Oxymethylencampher: $C^8H^{14}<\begin{matrix}C:CH.OH\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$, gebildet. Zu dessen Abscheidung gießt man das Reaktionsprodukt nach längerem Stehen in Eiswasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und schüttelt sie mit Äther aus. Farblose, bei 77° schmelzende Kristallmasse, welche die Eigenschaften einer schwachen Säure besitzt. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine Violettfärbung hervor (Claisen).

Durch Erhitzen mit Zinkstaub wird der Campher in Benzol, Toluol, Paraxylol, Pseudocumol und Cymol übergeführt. Letztere Verbindung wird in beträchtlicher Menge auch gebildet beim Leiten von Campherdampf durch ein glühendes Rohr.

Versetzt man eine alkoholische Campherlösung mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und einer zur Zerlegung des letzteren erforderlichen Menge Natriumcarbonat, so bildet sich nach achttägigem Stehen Campheroxim: $C^8H^{14}<\begin{matrix}CH^2\\ \vdots \\ C=N.OH\end{matrix}$. Durch Abdestillieren des Alkohols, Ausschütteln des Rückstandes mit Äther und Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol resultiert das Campheroxim in langen, farblosen, campherartig riechenden, bei 119° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Durch Kochen mit Acetylchlorid geht das Campheroxim in Campholensäurenitril: $C^9H^{15}-CN$ (flüssig, Siedep. 224°), über. Letzteres wird durch Kochen mit Kalilauge in die flüssige, bei 255 bis 256° siedende Campholensäure: $C^9H^{15}-CO.OH$, übergeführt. Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung wird das Campheroxim in Bornylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, eine bei 159° schmelzende Base, verwandelt, welche ein Gemisch aus Rechts- und Links-Bornylamin ist. Das Campholensäurenitril geht unter diesen Bedingungen in eine flüssige, bei 195° siedende Base, das Rechts-Camphylamin: $C^{10}H^{17}.NH^2$, über.

Phenylhydrazin verbindet sich mit dem Campher zu einem flüssigen Phenylhydrazon: $C^{10}H^{16}=N-NH.C^6H^5$.

Anwendung. Der Campher dient zum innerlichen und namentlich zum äußerlichen arzneilichen Gebrauch (Campherspiritus, Campheröl, Campherwein, Campherpflaster usw.). Er findet ferner Anwendung zum Räuchern, sowie zum Konservieren von Pelzwerk, Wollwaren usw. gegen Motten und andere Insekten. Die überwiegende Hauptmenge des Camphers dient zur Herstellung des Celluloids (siehe S. 915).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Camphers ergibt sich durch das Äußere, die vollständige Flüchtigkeit, die Löslichkeit in Alkohol, den Schmelzp. (175°) und durch das spez. Gew. Auf Wasser geworfen, schwimme derselbe; salmiakhaltiger Campher würde darin untersinken. Eine 20 proz. Lösung des Camphers zeige annähernd ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +44{,}22^0$.

Spiritus camphoratus ist eine Lösung von 1 Tl. Campher in 7 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. und 2 Tln. Wasser. Dieselbe besitzt ein spez. Gew. von 0,887 bei 15° und ein Drehungsvermögen von + 6° 54′ bei 17° bei einer Rohrlänge von 2 dcm (Deußen).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Campherspiritus ergibt sich zunächst durch die Farblosigkeit, die Flüchtigkeit, das spez. Gew. (0,885 bis 0,889) und die Stärke des Drehungsvermögens. Eine dauernde Ausscheidung von Campher darf bei 15° aus 10 g Campherspiritus erst nach Zusatz von 4,6 ccm Wasser von 15° eintreten. Bei Gegenwart von Methylalkohol tritt schon früher eine Campherausscheidung ein.

Resorcin-Campher und Thymol-Campher sind ölige, durch Zusammenschmelzen gleicher Teile der Komponenten hergestellte Flüssigkeiten. Salicyl-Campher soll aus 43 Tln. Salicylsäure und 56 Tln. Campher bestehen; weißes, in fetten Ölen lösliches Pulver. Camphossil soll ein Kondensationsprodukt von Salicylsäure und Campher sein; fettige, kristallinische Masse.

Monobromcampher: $C^8H^{14}<\begin{matrix}CHBr\\ \vdots \\ CO\end{matrix}$. *Camphora monobromata*, *α*-Bromcampher. Wird gepulverter Campher mit etwas mehr als der gleichen Gewichtsmenge Brom zusammengebracht, so wird im wesentlichen Campherdibromid: $C^{10}H^{16}OBr^2$, gebildet. Letztere Verbindung entsteht noch leichter, wenn man den Campher zuvor in Chloroform löst. Das Campherdibromid bildet ein rotes, schon beim Aufbewahren sich rasch zersetzendes Kristallpulver. Erhitzt man obiges Einwirkungsprodukt von Brom auf Campher sofort im Wasserbade, so wird unter Entwickelung von Bromwasserstoff Monobromcampher gebildet:



$$C^{10}H^{16}OBr^2 = HBr + C^{10}H^{15}BrO.$$

Zur Darstellung des Monobromcamphers bringt man in einen geräumigen Kolben 30 Tle. zerriebenen Camphers und fügt allmählich 32 Tle. trockenen Broms zu. Sobald sich die Masse verflüssigt hat, erwärmt man dieselbe im Wasserbade, und zwar so lange, bis die Entwickelung von Bromwasserstoff nachläßt. Hierauf setzt man zu dem Kolbeninhalt etwa die drei- bis vierfache Menge heißen Wassers, schüttelt die Masse tüchtig durch, sammelt alsdann nach dem Erkalten den weiß gewordenen Monobromcampher und kristallisiert ihn nach dem Abtrocknen aus heißem Alkohol oder heißem Ligroin um. In den Mutterlaugen ist eine kleine Menge des leicht löslichen, bei 61° schmelzenden, mit dem *α*-Bromcampher vielleicht stereoisomeren *β*-Bromcamphers: $C^{10}H^{15}BrO$, enthalten.

Der Monobromcampher bildet farblose, nadelförmige, campherartig riechende Kristalle, welche bei 76° schmelzen. Er siedet ohne Zersetzung bei 274°. Bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert er nicht, wohl aber, sobald er über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Er löst sich in denselben Flüssigkeiten wie der Laurineencampher, nur in kaltem Alkohol ist er weit weniger löslich. Bei längerem Erhitzen mit Wasser erleidet er eine Zersetzung in Campher, Bromwasserstoff und Brom. Alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung auf denselben, wogegen Silberoxyd bei Gegenwart von Chloroform ihn zersetzt, indem sich Bromsilber, Silber, Kohlensäureanhydrid und eine ölige Substanz bildet. In alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam oder mit Silbernitrat zusammengebracht, verwandelt sich der Monobromcampher wieder in gewöhnlichen Campher. Hydroxylamin führt den Monobromcampher in Campheroxim (s. oben) über.

Wird der Monobromcampher mit der vierfachen Menge Salpetersäure einige Stunden auf dem Sandbade erhitzt, so wird neben Camphersäure der in kaltem Alkohol fast unlösliche Bromnitrocampher: $C^{10}H^{14}Br(NO^2)O$, gebildet. Rhombische, bei 105^0 schmelzende Prismen. Letztere Verbindung wird durch alkoholische Kalilauge in Nitrocampher: $C^{10}H^{15}(NO^2)O$, eine schwach gelbe, bröcklige, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Masse, übergeführt. Wird eine derartige alkalische Lösung mit Natriumamalgam behandelt, so geht der Nitrocampher in Amidocampher: $C^{10}H^{15}(NH^2)O$, über. Letzterer scheidet zich hierbei allmählich als dickes, durchdringend riechendes, bei 245^0 ohne Zersetzung siedendes Öl von basischen Eigenschaften aus, welches beim Erkalten wachsartig erstarrt. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduktion von Isonitrosocampher (s. unten) mit Zink und Essigsäure.

Der Monobromcampher findet eine beschränkte Anwendung als innerliches Arzneimittel. Seine Reinheit ergibt sich durch die Farblosigkeit der Kristalle, die vollständige Flüchtigkeit derselben und den bei 76^0 liegenden Schmelzpunkt.

α-Bromcamphersulfosäure: $C^{10}H^{14}BrO.SO^3H$, dient zur Spaltung racemischer Verbindungen. Zur Darstellung werden 100 g α-Bromcampher mit 200 g Chloroform und 175 g SO^3HCl 12 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird alsdann in Wasser gegossen, die wässerige Lösung mit Calciumcarbonat gesättigt und die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne verdampft. Das restierende Calciumsalz wird hierauf durch Erwärmen mit PCl^5 in das Chlorid $C^{10}H^{14}BrO.SO^2Cl$, verwandelt, welches aus Chloroform in Octaedern kristallisiert, und letzteres schließlich durch Erwärmen mit Wasser in α-Bromcamphersulfosäure übergeführt. Pyramidenförmige, bei 195 bis 196^0 schmelzende Kristalle, welche sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend.

Dibromcampher: $C^8H^{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CBr^2}{\dot{}\;CO}$, existiert in zwei isomeren Modifikationen. α-Dibromcampher entsteht beim Erhitzen gleicher Moleküle Monobromcampher und Brom mit wenig Chloroform am Rückflußkühler. Rhombische, bei 61^0 schmelzende Kristalle, die durch Natriumamalgam und durch alkoholische Kalilauge wieder in Monobromcampher übergehen. β-Dibromcampher wird gebildet beim Erhitzen von Bromcampher mit überschüssigem Brom auf 125^0. Rhombische, bei 115^0 schmelzende Kristalle, die durch Natriumamalgam zum Teil in die flüssige, bei 255^0 siedende Campholensäure: $C^9H^{15}—CO.OH$ (s. oben), verwandelt werden.

Über α- und β-Chlorcampher s. S. 1391.

γ-Chlorcampher: $C^{10}H^{15}ClO$, soll als eine farblose, kristallinische, nach Wheeler bei 95^0, nach Cazeneuve bei 124^0 schmelzende Masse entstehen beim Eintragen von Campher in eine konzentrierte wässerige Lösung von unterchloriger Säure. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge auf 80^0 geht der γ-Chlorcampher in Oxycampher: $C^{10}H^{15}(OH)O$, über; farblose, campherartig riechende, mit Wasserdämpfen flüchtige, bei 137^0 schmelzende Nadeln.

α-Dichlorcampher: $C^{10}H^{14}Cl^2O$, entsteht durch vollständige Sättigung einer auf 80 bis 90^0 erwärmten Lösung von 76 Tln. Campher in 23 Tln. absoluten Alkohols mit Chlor. Farblose, bei 96^0 schmelzende Prismen. In der Mutterlauge des α-Dichlorcamphers soll sich leichter löslicher, bei 77^0 schmelzender β-Dichlorcampher befinden.

Dijodcampher: $C^8H^{14}<\begin{smallmatrix}CJ^2\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, bildet gelbe, dem Jodoform ähnliche, geruchlose, bei 108 bis 109° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Zur Darstellung desselben werden 180 g Oxymethylencampher (s. S. 1392) in 750 g Natronlauge von 16 Proz. und 1,5 Liter Alkohol gelöst und die Lösung bei 0°, unter fortwährendem Umrühren, mit kalt gesättigter alkoholischer Jodlösung bis zur Braunfärbung versetzt. Das Gemisch wird alsdann durch Zusatz von Natronlauge entfärbt und der gebildete Dijodcampher durch Zusatz von eiskaltem Wasser ausgefällt. Das abgesogene und abgepreßte Reaktionsprodukt ist aus Eisessig bei 80 bis 90° umzukristallisieren und über Ätzkalk und Schwefelsäure im Vakuum zu trocknen.

Monojodcampher: $C^8H^{14}<\begin{smallmatrix}CHJ\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, kristallisiert in farblosen, bei 42 bis 43° schmelzenden Nadeln. Derselbe entsteht, wenn Dijodcampher in methylalkoholischer Lösung etwa 10 Minuten lang mit dem Doppelten der berechneten Menge Kalilauge von 50 Proz. gekocht wird (Brühl).

Isonitrosocampher: $C^8H^{14}<\begin{smallmatrix}C{=}N.OH\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, bildet kleine, federbartartig gruppierte, bei 153 bis 154° schmelzende Prismen. Zu dessen Darstellung löst man 15,2 g Natrium in einer Lösung von 102 g Campher in 500 g wasserfreiem Äther und trägt in diese mit Eiswasser gekühlte Flüssigkeit allmählich 78 g Amylnitrit ein. Hierauf schüttelt man die Mischung mit Wasser, säuert die wässerige Lösung mit Essigsäure an und kristallisiert das Ausgeschiedene aus Ligroin um. Salpetrige Säure verwandelt den Isonitrosocampher in Eisessiglösung in Campherchinon: $C^8H^{14}(CO)^2$; goldgelbe, süßlich riechende, bei 198° schmelzende, sublimierbare Nadeln. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure geht das Campherchinon in α-Oxycampher: $C^8H^{14}<\begin{smallmatrix}CH.OH\\ \vdots\\ CO\end{smallmatrix}$, über; Schmelzp. 204°. Der α-Oxycampher ist in 50 proz. alkoholischer Lösung als **Oxaphor** arzneilich empfohlen.

Camphersäure: $C^8H^{14}(CO.OH)^2$.

Molekulargewicht: 200 (*200,13 O = 16*).

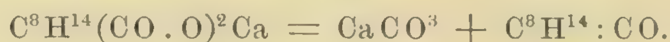
(In 100 Tln., C: 59,96; H: 8,06; O: 31,98.)

Syn.: Camphersäure, Rechts-Camphersäure, *Acidum camphoricum*.

Zur Darstellung der Camphersäure kocht man 150 g Campher mit 2 Liter Salpetersäure von 1,37 spez. Gew. in einem mit Rückflußkühler (einem mit Gips eingekitteten langen Glasrohr) versehenen langhalsigen Kolben, bis sich nach dem Erkalten kein Campher mehr abscheidet. Die Lösung wird alsdann eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkristallisiert. Um die Camphersäure ganz von Campher zu befreien, löst man sie in Kaliumcarbonatlösung und fällt die konzentrierte Lösung mit Salpetersäure.

Eigenschaften. Die Camphersäure kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, geruchlosen, bei 186,5° schmelzenden Blättchen, welche leicht in Äther und in Alkohol, schwer in Wasser (etwa 1 : 150 bei 15°, 1 : 25 bei 100°) und in Chloroform löslich sind. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Camphersäure in Wasser und Camphersäureanhydrid: $C^8H^{14}\left\{\begin{smallmatrix}CO\\ CO\end{smallmatrix}\right\}>O$, welches in glänzenden, bei 217° schmelzenden Nadeln sublimiert. Die gleiche Verbindung resultiert, wenn Camphersäure 10 Minuten

lang mit einer äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink gekocht wird. Durch mehrstündiges Erhitzen mit der drei- bis vierfachen Menge H^2SO^4 im Wasserbade geht die Camphersäure, unter CO-Entwickelung, in Sulfocamphylsäure: $C^8H^{12}(SO^3H)CO.OH + 3H^2O$, über, welche in leicht löslichen, bei 165° schmelzenden, sechsseitigen Prismen kristallisiert. Die Lösungen der Camphersäure lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Camphersäure ist zweibasisch; von ihren Salzen, den Camphoraten, sind die der Alkalimetalle, des Calciums, Baryums und Magnesiums, in Wasser leicht löslich und kristallisierbar. Das Calciumcamphorat zerfällt bei der trockenen Destillation in Calciumcarbonat und Campherphoron: $C^9H^{14}O$ (Camphoron), eine bei 200° siedende, pfefferminzartig riechende Flüssigkeit von ketonartigem Charakter, welche isomer mit dem Phoron aus Aceton (s. S. 372) ist:



$$C^8H^{14}(CO.O)^2Ca = CaCO^3 + C^8H^{14}:CO.$$

Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert das Campherphoron α-Methylglutarsäure (s. S. 531). Schmelzendes Kalihydrat führt die Camphersäure in Normal-Pimelinsäure (s. S. 532) über.

Über die Konstitution und die Synthese der Camphersäure s. S. 1388.

Links-Camphersäure. Eine mit der Rechts-Camphersäure im Schmelzpunkt, in der Kristallform, in der Löslichkeit und in den chemischen Eigenschaften übereinstimmende, jedoch linksdrehende Camphersäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Links-Borneol und auf Links-Campher von *Pyrethrum Parthenium* erhalten. Optisch inaktive Camphersäure, Para-Camphersäure, vom Schmelzp. 202 bis 203° resultiert beim Abdampfen gleicher Mengen von Rechts- und Links-Camphersäure, sowie bei der Oxydation von optisch inaktivem, synthetischem Campher bzw. von Lavendelcampher.

Eine zweite optisch inaktive Camphersäure, Meso-Camphersäure, entsteht beim Erhitzen von Rechts- und Links-Camphersäure mit Jod- oder Chlorwasserstoffsäure, sowie mit Wasser auf 180 bis 220°, oder besser mit der dreifachen Menge Eisessig und Salzsäure von 25 Proz. 4 bis 5 Stunden auf 170 bis 180° (neben Para-Camphersäure). Dieselbe findet sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung der gewöhnlichen Camphersäure. Undeutliche, bei 113° schmelzende Kristalle, die beim längeren Kochen mit verdünnter Salzsäure in Para-Camphersäure übergehen.

Die als „Meso-Camphersäure" bezeichneten Produkte sind nur Gemische, da die aus Rechts-Camphersäure erhaltene Meso-Camphersäure sich durch fraktionierte Kristallisation in Rechts-Camphersäure und Links-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 171 bis 172° schmilzt, die aus Links-Camphersäure erhaltene Meso-Camphersäure in Links-Camphersäure und Rechts-Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche ebenfalls bei 171 bis 172° schmilzt, zerlegen läßt. Die gleiche Zerlegung erfolgt auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Meso-Camphersäure bei gewöhnlicher Temperatur, wodurch Rechts- und Links-Camphersäure in Anhydride übergehen, Rechts- und Links-Isocamphersäure dagegen nicht verändert werden und sich dem Reaktionsprodukt daher durch Sodalösung entziehen lassen.

Rechts- und Links-Isocamphersäure vereinigen sich zu inaktiver Isocamphersäure: $C^{10}H^{16}O^4$, welche bei 191° schmilzt. Camphersäure und Isocamphersäure stehen zueinander in derselben Beziehung wie Maleïnsäure und Fumarsäure (s. S. 61).

Prüfung. Die Reinheit der arzneilich angewendeten Camphersäure ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzpunkt, das Fehlen jedes Geruches

und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung derselben sei frei von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure. 1 g der zuvor getrockneten Camphersäure erfordere in der mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzten alkoholischen Lösung (Phenolphtaleïn als Indikator) zur Sättigung 10 ccm Normal-Kalilauge (1 ccm Normal-Kalilauge entspricht 0,1 g $C^{10}H^{16}O^{4}$).

Guajacolcamphorat: $C^{8}H^{14}(CO . O . C^{6}H^{4} . OCH^{3})^{2}$, **Guacamphol,** bildet weiße, geruchlose, bei 126 bis 127° schmelzende Nadeln; Santalolcamphorat: $C^{8}H^{14}(CO . OC^{15}H^{23})^{2}$, **Camphosal,** ist ein bräunlichgelbes, in Wasser unlösliches Öl.

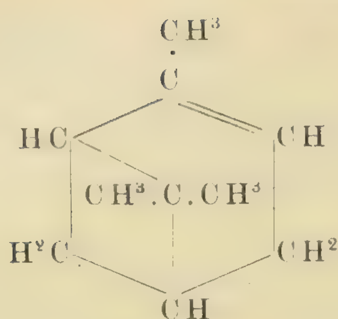
Camphoronsäure: $C^{9}H^{14}O^{6}$ oder $C^{6}H^{11}(CO . OH)^{3}$, Trimethyltricarballylsäure, ist in der Mutterlauge von der Darstellung der Camphersäure enthalten. Sie kristallisiert aus Wasser in feinen Nadeln, welche, bei 100° getrocknet, bei 136° schmelzen unter Bildung des Anhydrids: $C^{9}H^{12}O^{5}$. Sie ist eine dreibasische Säure. Bei der trockenen Destillation zerfällt die Camphoronsäure in Trimethylbernsteinsäure: $C^{4}H^{3}(CH^{3})^{3}O^{4}$ (Schmelzp. 152°), Isobuttersäure, CO^{2}, $H^{2}O$ und Kohle.

Links-Campher: $C^{10}H^{16}O$ (Matricariacampher, Mutterkrautcampher). Das durch Destillation des blühenden Krautes von *Pyrethrum Parthenium* mit Wasserdämpfen gewonnene ätherische Öl scheidet bei der Aufbewahrung, besonders in der Kälte, reichliche Mengen eines Stearoptens ab, welches in allen seinen Eigenschaften, bis auf das Drehungsvermögen, mit dem Laurineencampher übereinstimmt. Derselbe Links-Campher findet sich auch in dem ätherischen Öl von *Tanacetum vulgare*, in dem aus den frischen Zweigen und Blättern von *Artemisia nana Pursh.*, sowie aus *Blumea balsamifera* dargestellten ätherischen Öl (Wittelsey, Jonas). Der Links-Campher schmilzt bei 175° und siedet bei 204°, lenkt jedoch den polarisierten Lichtstrahl ebenso stark nach links ab, wie der Laurineencampher es nach rechts tut. Bei der Oxydation mit Salpetersäure geht er in Links-Camphersäure (s. S. 1396) über. Links-Campher wird auch gebildet bei der Oxydation von Camphen, welches aus linksdrehendem Terpentinöl bereitet ist, mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie bei der Oxydation von Links-Borneo-Campher mit Salpetersäure.

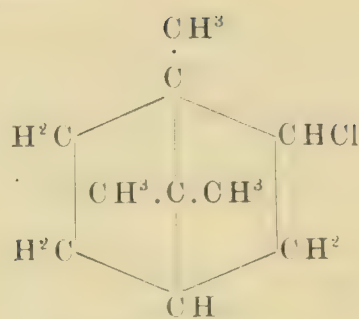
Inaktiver Campher (d-, l-Campher): $[C^{10}H^{16}O]^{2}$, findet sich im Öl von *Chrysanthemum sinense* (Keimatsu). Derselbe entsteht durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Links-Campher in alkoholischer Lösung, sowie durch Oxydation von inaktivem Camphen und Borneol. Schmelzp. 178,6°. Die technische Darstellung des inaktiven Camphers erfolgt unter Anwendung von Terpentinöl.

Künstlicher Campher. Zur technischen Darstellung des künstlichen Camphers sind mehrere Methoden empfohlen:

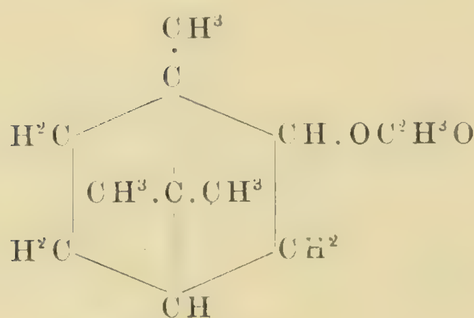
A. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in auf — 20° abgekühltes, über Natrium rektifiziertes, rechtsdrehendes Terpentinöl wird das darin enthaltene Rechts-Pinen in festes Pinenhydrochlorid: $C^{10}H^{17}Cl$ (s. S. 1308), übergeführt und aus diesem durch Erhitzen mit Acetaten (Kalium-, Blei- oder Zinkacetat) in Eisessiglösung Bornyl- und Isobornylacetat: $C^{10}H^{17} . OC^{2}H^{3}O$, gewonnen. Aus letzteren Estern wird dann durch Verseifung Borneol und Isoborneol: $C^{10}H^{17} . OH$, dargestellt, Alkohole, welche schließlich durch Oxydation mit Salpetersäure, Chlor oder Kaliumpermanganat in Campher: $C^{10}H^{16}O$, verwandelt werden:



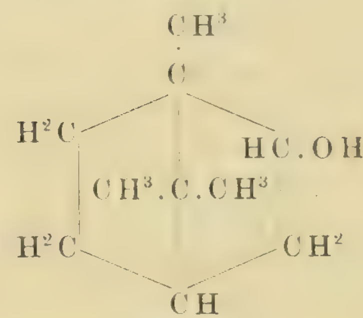
Pinen



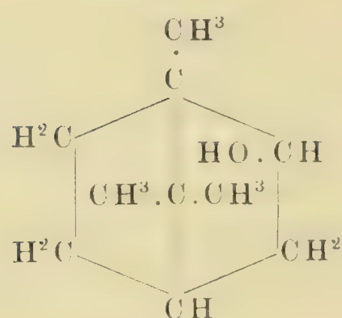
Pinenhydrochlorid



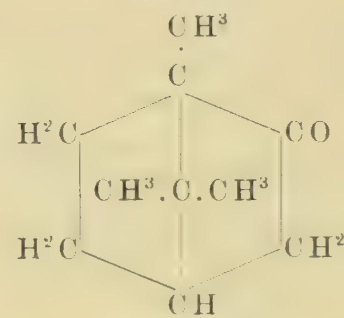
Bornylacetat



Borneol



Isoborneol

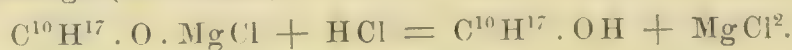


Campher.

B. Pinenhydrochlorid wird durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck oder durch Destillation mit Kaliumphenylat in Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1291), verwandelt, dieses durch Erhitzen mit Eisessig und Schwefelsäure in Isobornylacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, übergeführt und letzteres nach der Verseifung zu Campher oxydiert (s. oben).

C. Pinen wird durch längeres Erhitzen mit Oxalsäure oder geeigneter mit Salicylsäure oder Chlorbenzoesäure direkt in Ester des Borneols und Isoborneols übergeführt, die dann nach der Verseifung zu Campher oxydiert werden.

D. Pinenhydrochlorid wird nach dem Grignardschen Verfahren durch Magnesium, bei Gegenwart von Äther, in Pinenmagnesiumchlorid: $C^{10}H^{17}.MgCl$, verwandelt, letzteres durch Einleiten von Luft in das Oxychlorid $C^{10}H^{17}.O.MgCl$ verwandelt und dieses durch Salzsäure in Borneol und $MgCl^2$ zerlegt (A. Hesse):



$$C^{10}H^{17}.O.MgCl + HCl = C^{10}H^{17}.OH + MgCl^2.$$

Links-Pinenhydrochlorid liefert hierbei Links-Borneol, das mit dem Pinenhydrochlorid stereoisomere inaktive Camphenhydrochlorid inaktives Borneol ($^2/_3$) und inaktives Isoborneol ($^1/_3$).

Von den vorstehend beschriebenen Methoden wird zurzeit nur nach B. von der Scheringschen Fabrik künstlicher Campher in größerem Umfange dargestellt.

Eigenschaften. Der künstliche Campher ist dem natürlichen in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, jedoch ist derselbe optisch inaktiv. Er schmilzt bei 178°. In seiner Wirkung soll er in der Mitte stehen zwischen Links- und

Rechts-Campher. Eine direkte Zerlegung des inaktiven Camphers in seine beiden optisch aktiven Komponenten konnte bisher nicht realisiert werden. Indirekt ist diese Umwandlung unter Benutzung von synthetischem, inaktivem Isoborneol und Borneol in folgender Weise ausgeführt:

Inaktives Isoborneol: $C^{10}H^{17}.OH$, wurde zunächst durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid auf 115 bis 120° in den bei 168° schmelzenden, sauren Isobornyl-Phtalsäureester: $C^6H^4{CO.OH \atop CO.OC^{10}H^{17}}$, verwandelt und dieser alsdann in das Salz des Links-Menthylamins (s. S. 1359) übergeführt. Beim Umkristallisieren dieses Salzes scheidet sich zunächst die dem Rechts-Isoborneol entsprechende Verbindung aus, während die dem Links-Isoborneol entsprechende in der Mutterlauge verbleibt. Wird hierauf die Lösung dieses Salzes (Schmelzp. 117°) in Eisessig in Wasser gegossen, so scheidet sich der saure Phtalsäureester des Rechts-Isoborneols aus. Durch Verseifung desselben resultiert dann Rechts-Isoborneol.

Zur Gewinnung des Links-Isoborneols wird die Mutterlauge jenes Menthylaminsalzes vom Schmelzp. 117° zunächst in verdünnte Essigsäure gegossen, der ausgeschiedene saure Phtalsäureester alsdann in das Cinchoninsalz verwandelt und letzteres durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Aus diesem Cinchoninsalz (Schmelzp. 206°) kann hierauf durch Salzsäure der saure Phtalsäureester des Links-Isoborneols und hieraus durch Verseifung das Links-Borneol selbst gewonnen werden (Pickard, Littleburg).

Inaktives Borneol: $C^{10}H^{17}.OH$, läßt sich in ähnlicher Weise in Links- und Rechts-Borneol zerlegen.

Die auf diese Weise erhaltenen optisch aktiven Isoborneole und Borneole können dann weiter zu optisch aktivem Campher oxydiert werden (s. S. 1397).

Prüfung. Die Reinheit des künstlichen Camphers ergibt sich, abgesehen von dem Drehungsvermögen, zunächst durch dieselben Merkmale, wie bei dem Laurineencampher. Als Verunreinigungen kommen hier jedoch noch Pinenhydrochlorid, Camphen, Borneol und Isoborneol in Betracht.

Pinenhydrochlorid würde durch den Nachweis des Chlorgehalts gekennzeichnet werden (s. S. 7). Auch die auf S. 1132 unter a) angegebene Probe kann hierzu verwendet werden.

Camphen, welches bereits bei 50° schmilzt, würde den Schmelzpunkt des künstlichen Camphers: 175 bis 178°, erniedrigen. Unterwirft man ferner eine Probe des zu prüfenden Camphers zwischen zwei Uhrgläsern (s. S. 1146) einer fraktionierten Sublimation, so würden besonders die ersten Anteile des Sublimats einen sehr niedrigen Schmelzpunkt zeigen.

Borneol, Isoborneol können infolge ihres Alkoholcharakters durch Ermittelung der Acetylzahl (s. S. 683), die bei reinem Campher gleich 0 ist, nachgewiesen werden. Um das acetylierte Produkt von Essigsäure und Essigsäureanhydrid zu befreien (s. S. 1377) ist dasselbe, vor dem Zusatz des Wassers, in Xylol oder reinem, frisch rektifiziertem, bei 160° siedendem Terpentinöl (s. S. 1306) zu lösen (Stephan) und diese Lösung dann zur Verseifung zu benutzen.

Das **Caryophyllin:** $C^{40}H^{64}O^4$, welches in den Gewürznelken enthalten ist, kann als polymer mit dem Laurineencampher betrachtet werden. Es kann den Gewürznelken durch Alkohol oder durch Äther entzogen werden. Dasselbe bildet seidenglänzende, farb- und geruchlose Nadeln, die bei 285° sublimieren und im geschlossenen Rohr bei 295° schmelzen. Das Caryophyllin ist unlöslich in Wasser und in Natronlauge, leicht löslich in Äther und in heißem Alkohol. Dasselbe gibt die Liebermannsche Cholesterinreaktion (s. S. 739). Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat

geht es in ein Tetraacetylderivat: $C^{40}H^{60}(O.C^2H^3O)^4$, vom Schmelzp. 268 bis 271° über. Bei der Oxydation mit kalter rauchender Salpetersäure entsteht Caryophyllinsäure: $C^{40}H^{64}O^{12}$ (E. Mylius, H. Meyer, O. Königschmid).

Borneocampher: $C^{10}H^{18}O$ oder $C^{10}H^{17}.OH$.

Borneol, Rechts-Borneol, Baroscampher, Barascampher, Sumatracampher.

Der Borneocampher findet sich fertig gebildet vor in den Höhlungen älterer Stämme des auf Borneo und Sumatra heimischen *Dryobalanops Camphora*. In den jüngeren Stämmen findet sich neben festem Borneol ein Öl, das natürliche Campheröl, welches aus einem Gemisch von Borneol, Borneen: $C^{10}H^{16}$ (Camphen), einem Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, und vielleicht anderen Verbindungen besteht. Rechts-Borneol kommt ferner vor im Rosmarinöl, Lavendelöl, Siam-Cardamomenöl, im Muskatnußöl und vielleicht auch in anderen ätherischen Ölen. Auch als zusammengesetzter Äther findet sich das Borneol in manchen ätherischen Ölen vor, jedoch ist es hier meist noch zweifelhaft, ob es sich um Abkömmlinge des Rechts-, Links- oder inaktiven Borneols handelt. Das gleiche gilt von dem Vorkommen des Borneols im Bernstein: Bernsteincampher. Künstlich entsteht der Borneocampher beim Erhitzen von Laurineencampher (s. S. 1391) oder von Borneen (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge, sowie bei sukzessiver Behandlung von Laurineencampher mit Natrium, Kohlensäureanhydrid und Wasser (s. S. 1391). S. auch S. 1397 bis 1399.

Leichter erfolgt die Überführung von Laurineencampher in Borneocampher, wenn man ersteren in der zehnfachen Menge Alkohol von 96 Proz. löst und in diese Lösung allmählich Natrium in dünnen Stückchen (die gleiche Menge des Camphers) einträgt. Nach beendeter Reaktion wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser behandelt und der abgeschiedene Borneocampher nach dem Trocknen durch Sublimation oder durch Umkristallisieren aus Petroleumäther gereinigt (Wallach). Das auf diese Weise erhaltene Borneol „Handelsborneol" enthält etwa 20 Proz. Isoborneol (s. unten); infolgedessen schmilzt es erst bei 206 bis 207°.

Der Borneocampher ist dem Laurineencampher sehr ähnlich. Er kommt in kleinen, durchsichtigen, leicht zerreiblichen, hexagonalen Kristallfragmenten vor von campher- und zugleich pfefferartigem Geruch. Er schmilzt bei 203° und siedet bei 212°. Seine alkoholische Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab: $[\alpha]_D = +37°$, in alkoholischer Lösung von 20 Proz. Er ist leichter als Wasser. Salpetersäure verwandelt den Borneocampher zunächst in Laurineencampher, bei weiterer Einwirkung in Camphersäure und Campholsäure. Durch Phosphorpentachlorid oder durch starke Salzsäure (1 Tl. Borneol mit 8 bis 10 Tln. rauchender Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt) geht das Borneol in das kristallisierbare, campherartig riechende, mit dem Pinenhydrochlorid identische Bornylchlorid: $C^{10}H^{17}Cl$, über. Letzteres wird durch Kochen mit Anilin in inaktives Camphen: $C^{10}H^{16}$ (s. S. 1292), Borneocamphen, durch alkoholische Kalilauge in Camphen und Bornylen: $C^{10}H^{16}$ (Schmelzp. 103°) verwandelt. Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zerfällt der Borneocampher in Wasser und Borneen: $C^{10}H^{16}$, welches mit Camphen und mit dem in dem natürlichen Borneocampheröl vorkommenden Kohlenwasserstoff identisch zu sein scheint. Wird Borneol mit organischen Säuren erhitzt, so werden, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge konzentrierter Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser, zusammengesetzte Äther gebildet. Solche Äther kommen in manchen ätherischen Ölen natürlich vor, und zwar zum Teil in rechts-

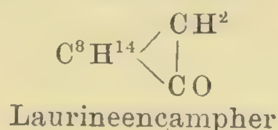
drehender, zum Teil in linksdrehender Form. Diese Borneoläther erleiden bei der direkten Destillation und bei der Destillation mit Wasserdämpfen eine Zersetzung.

Borneolformiat: $C^{10}H^{17}.OCHO$, siedet bei 90^0 (10 mm Druck): spez. Gew. 1,013 bei 15^0; Borneolacetat: $C^{10}H^{17}.OC^2H^3O$, siedet bei 98^0 (10 mm Druck): spez. Gew. 0,991 bei 15^0, Schmelzp. 29^0; beide riechen nach Tannennadeln. Borneolvalerianat: $C^{10}H^{17}.OC^5H^9O$, **Bornival**, siedet bei 128 bis 130^0 (10 mm Druck): spez. Gew. 0,956 bei 15^0. Borneolsalicylat: $C^6H^4(OH)CO.OC^{10}H^{17}$, **Salit**, ist eine ölige, in Wasser unlösliche, in Alkohol und fetten Ölen leicht lösliche Flüssigkeit.

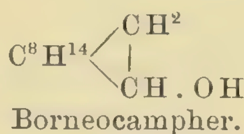
Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Borneocampher in Ligroin scheiden sich gelbrote Blätter oder Nadeln des sehr unbeständigen Bromids: $C^{10}H^{18}OBr^2$, aus. Auch mit Brom- und Jodwasserstoff verbindet sich der Borneocampher zu unbeständigen Verbindungen $(C^{10}H^{18}O)^2HBr$ und $(C^{10}H^{18}O)^2HJ$.

Mit Chloral und Bromal vereinigt sich das Borneol beim gelinden Erwärmen zu gut kristallisierenden (aus Petroleumäther) Verbindungen: $C^{10}H^{18}O$, $CCl^3.CH:O$ (Schmelzp. $55{,}5^0$) und $C^{10}H^{18}O$, $CBr^3.CH:O$ (Schmelzp. $98{,}5^0$).

Nach seinem chemischen Verhalten steht das Borneol zu dem Laurineencampher in dem Verhältnis, wie ein sekundärer Alkohol zu einem Keton. Der Laurineencampher enthält die Gruppe CO, der Borneocampher die Gruppe CH.OH (s. S. 1398):



Laurineencampher



Borneocampher.

Der naturelle Borneocampher findet sich kaum im europäischen Handel; er wird am Produktionsort und in China als Räucher- und Konservierungsmittel verwendet.

Isoborneol: $C^{10}H^{17}.OH$, entsteht in linksdrehender Form: $[\alpha]_D = -33^0$, bei der Reduktion des Rechts-Laurineencamphers (s. S. 1391), in rechtsdrehender Form: $[\alpha]_D = +33^0$, bei der Reduktion des Links-Camphers. Ein Gemisch aus Rechts- und Links-Isoborneol wird gebildet, wenn 100 g Camphen beliebigen Ursprungs (s. S. 1292) mit einem Gemisch von 250 g Eisessig und 10 g Schwefelsäure von 50 Proz. einige Stunden lang auf 50 bis 60^0 erwärmt werden. Nachdem die Mischung vollständig klar geworden ist, wird das gebildete Isoborneolacetat durch Wasser abgeschieden, mit einer Lösung von 50 g KOH in 250 g Alkohol durch Kochen verseift, hierauf der Alkohol abdestilliert, das Isoborneol durch Wasser gefällt und schließlich aus Petroleumäther umkristallisiert (Bertram, Walbaum).

Das Isoborneol kristallisiert in dünnen, federartigen, außerordentlich leicht sublimierenden Blättchen, welche leichter löslich sind als das Borneol. Es schmilzt im beiderseitig geschlossenen Capillarröhrchen bei 212^0. Das Isoborneol riecht ähnlich wie das Borneol. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Links-Isoborneol Rechts-Laurineencampher, das Rechts-Isoborneol Links-Campher. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) wird das Isoborneol in Camphen verwandelt; Borneol bleibt unter diesen Bedingungen unverändert.

Camphenhydrat: $C^{10}H^{17}.OH$, wird gebildet bei längerer Einwirkung von Kalkmilch auf Camphenhydrochlorid bei 50 bis 60^0. Weiße, sublimierbare, zugleich schimmel- und mentholartig riechende Kristallmasse, die nach der Sublimation bei 150 bis 151^0 schmilzt und bei 205^0 siedet. Spaltet sehr leicht Wasser ab, unter Rückbildung von Camphen (Aschan).

Links-Borneol: $C^{10}H^{18}O$, stimmt in seinen Eigenschaften bis auf das Drehungsvermögen (letzteres kommt ihm im gleichen Maße, jedoch im entgegengesetzten Sinne zu) mit dem Rechts-Borneocampher überein. Aus Links-Borneol besteht der Ngai-Campher, welcher aus der in China heimischen *Blumea balsamifera* gewonnen wird. Letzterem Campher sehr ähnlich, vielleicht sogar damit identisch, ist der ebenfalls linksdrehende Krappcampher, welcher im Fuselöl des durch Gärung des Krappwurzelzuckers erhaltenen Äthylalkohols enthalten ist. Links-Borneol findet sich ferner, sowohl frei, als auch in Gestalt von zusammengesetzten Äthern, im Baldrianöl, Kessowurzelöl, Citronellöl, Mutterkrautöl und in vielen Fichtennadelölen, besonders in dem von *Pinus nigra* (Bertram, Walbaum, Kremers u. a.). Die linksdrehenden Isomeren des Borneocamphers liefern bei der Einwirkung von Salpetersäure linksdrehenden Campher der Formel $C^{10}H^{16}O$.

Inaktives Borneol (d-, l-Borneol): $[C^{10}H^{18}O]^2$, entsteht durch Vermischen gleicher Teile Rechts- und Links-Borneol in alkoholischer Lösung, sowie durch Reduktion von inaktivem Laurineencampher. Dasselbe entspricht, bis auf das fehlende Drehungsvermögen, in seinen Eigenschaften dem gewöhnlichen Borneol. Schmelzp. 210,5°.

Ledumcampher: $C^{15}H^{26}O$, ist in dem ätherischen Öl von *Ledum palustre* enthalten. Er bildet farblose, prismatische, bei 104 bis 105° schmelzende Kristalle, deren Lösung in konzentrierter Schwefelsäure durch einen Tropfen Salpetersäure violett gefärbt wird. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° entsteht ein bei 264° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$. Der Ledumcampher soll giftig wirken (Rizza, Hjelt).

F. Harze.

Mit dem Namen „Harze, *Resinae*" bezeichnet man eine Gruppe wenig charakterisierter und infolgedessen in chemischer Beziehung auch wenig bekannter Stoffe, welche als Ausscheidungsprodukte (Sekrete) besonders im Pflanzenreich, meist in Begleitung von ätherischen Ölen, vorkommen. Ein Teil der Harze scheint in naher Beziehung zu den Terpenen zu stehen, da letztere, wie bereits S. 1283 erörtert wurde, an der Luft insofern eine Veränderung erleiden, als sie infolge einer Aufnahme von Sauerstoff sich allmählich verdicken und schließlich in Stoffe von dem Charakter der Harze übergehen, andererseits die ätherischen Öle in der lebenden Pflanze, wenigstens zum Teil, aus den Harzen hervorgehen. Trotz dieser anscheinend nahen Beziehungen, welche zwischen Harzen und ätherischen Ölen obwalten, ist es bisher nicht gelungen, eines der natürlich vorkommenden Pflanzenharze durch Oxydation der betreffenden ätherischen Öle zu erhalten, oder umgekehrt ein Harz durch Reduktion wieder in ein ätherisches Öl zu verwandeln. In manchen Fällen sind die Harze nicht als physiologische Ausscheidungsprodukte des normalen pflanzlichen Stoffwechsels, sondern nur als pathologische Umwandlungsprodukte von Pflanzenbestandteilen zu betrachten, deren Entstehung auf äußere Einflüsse, zum Teil auch auf

gewaltsame Eingriffe der Menschenhand zurückzuführen ist. Einige Pflanzen, z. B. *Styrax Benzoin*, sondern überhaupt erst nach der Verwundung Harz in beträchtlicher Menge ab. Ob es sich bei diesen pathologischen Produkten um Umwandlungsprodukte der Gerbstoffe, der Zellwand oder des Amylums, oder um Einwirkungsprodukte von Gerbstoffen auf Cellulose, Stärke und ähnliche Stoffe handelt, ist zweifelhaft. Überhaupt läßt sich zurzeit kaum angeben, welche Pflanzenstoffe zur Bildung von Harzen speziell befähigt sind.

Vorkommen. Die Form, in der die Harze im Pflanzenreiche auftreten, ist bei den verschiedenen Pflanzenarten eine verschiedene. Gewöhnlich finden sie sich im Holz, in der Rinde und in den Blättern, gemengt mit ätherischem Öl, oder gelöst in demselben, in besonderen Sekreträumen oder Gängen — Harzgängen —, welche durch schizogene Erweiterung der Intercellularräume entstanden sind, häufig sind sie jedoch auch gemengt mit Schleim, Gummi usw. in Gestalt von Milchsaft in besonderen Gefäßen oder Zellen in den Pflanzen enthalten. Bisweilen durchdringen auch die Harze die Zellwände der betreffenden Pflanzenteile, oder sie dienen als Ausfüllmasse von Holzzellen und Gefäßen, oder sie finden sich in größeren oder geringeren Massen ohne bestimmte Ausdehnung in den Pflanzen und quellen dann nicht selten an der Oberfläche derselben hervor. Die Bildung der Harze findet in einer besonderen, die Sekreträume bzw. die Zellen oder Harzkanäle oder Harzbehälter auskleidenden Schicht, der resinogenen Schicht, statt (A. Tschirch).

Im Tierreich kommen nur wenige Harze vor, wie z. B. im Moschus und im Castoreum; die im Mineralreich sich findenden harzähnlichen Stoffe, die sogenannten fossilen Harze, sind zweifellos vegetabilischen Ursprungs, wenn sie auch nach dem Vorkommen und teilweise nach ihrer äußeren Beschaffenheit als Mineralien bezeichnet werden können. Einige Harze werden auch bei rein chemischen Prozessen gebildet, so z. B. bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Aldehyde und von Formaldehyd auf Phenole (s. S. 1070), bei gewissen Oxydationsprozessen, bei der trockenen Destillation kohlenstoffreicher organischer Verbindungen (die Brenz- und Brandharze des Teers) usw.

Gewinnung. Eine sehr beträchtliche Anzahl von Harzen tritt aus der Oberfläche der betreffenden Pflanzenteile, besonders aus Bäumen, freiwillig, oder aus Einschnitten, welche in dieselben gemacht werden, aus und kann nach der Erhärtung direkt gesammelt werden. Andere Harze werden durch Anschwelen der harzliefernden Bäume oder durch Auskochen der zerkleinerten Pflanzenteile mit Wasser oder endlich durch Extrahieren derselben mit Alkohol und Abdestillieren dieses Lösungsmittels gewonnen. Von beigemengtem, ätherischem Öl befreit man die Harze durch Destillation mit Wasserdämpfen, von Gummi und Schleim trennt man sie durch Behandlung mit Alkohol. Letzterer löst die Harze auf, nicht dagegen den beigemengten Schleim usw. Bei dieser technischen Gewinnung erleiden die Harze häufig mannigfache

Veränderungen, so daß die Harze des Handels sich in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung meist wesentlich von den Produkten unterscheiden, welche die Pflanze direkt als Ausscheidungsprodukt liefert.

Eigenschaften. Die eigentlichen Harze bilden mehr oder minder spröde, amorphe Massen mit muscheligem, durchaus nicht kristallinischem Bruch. Sie sind zum Teil durchsichtig oder doch wenigstens in dünnen Splittern durchscheinend. Beim Reiben werden sie negativ elektrisch. In reinem Zustande sind die Harze farb-, geruch- und geschmacklos; einige sind in diesem Zustande sogar kristallisierbar. Infolge einer Beimengung von ätherischem Öl, von Farb- und anderen Stoffen zeigen jedoch fast alle natürlichen Harze einen eigenartigen Geruch und Geschmack und sind mehr oder minder stark gefärbt. Ihr spez. Gew. schwankt zwischen 0,9 und 1,3. Beim Erwärmen schmelzen sie, oder sie werden weich und klebrig. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit stark leuchtender, rußender Flamme. Die Harze sind nicht unzersetzt flüchtig. Bei der trockenen Destillation derselben entstehen teils gasförmige, mit hell leuchtender Flamme brennende Produkte, teils dünn-, teils dickflüssige, zum Teil auch teerartige Liquida. Einige Harze, besonders solche aus der Familie der Umbelliferen, liefern bei der trockenen Destillation außer obigen Produkten Umbelliferon (siehe S. 1218). In Wasser sind die Harze unlöslich, nur Pflanzenschleim, Gummi und ähnliche Beimengungen werden ihnen dadurch entzogen. Die Mehrzahl derselben erweicht in heißem Wasser und nimmt klebrige Beschaffenheit an. Alkohol löst viele Harze schon in der Kälte (Benzoe-, Guajakharz), andere erst in der Wärme; manche sind jedoch auch in siedendem Alkohol unlöslich (Copal-, Dammarharz). Auch Äther, Chloroform, Chloralhydrat, Epichlorhydrin, Dichlorhydrin, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Terpentinöl und andere ätherische, zum Teil auch fette Öle, sind als Lösungsmittel für Harze zu bezeichnen.

Die Elementarbestandteile der Harze sind Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; im allgemeinen sind sie reich an Kohlenstoff und verhältnismäßig arm an Sauerstoff. Stickstoff und Schwefel kommen in den Harzen nur vereinzelt und dann meist nur in geringer Menge infolge fremdartiger Beimengungen vor. Ein Teil der Harze, z. B. die Coniferenharze, trägt den Charakter von schwachen Säuren — Harzsäuren (Resinolsäuren) — oder von Säureanhydriden; ein anderer Teil besitzt den Charakter einatomiger Alkohole — Harzalkohole (Resinole) —, oder von zusammengesetzten Äthern dieser Harzalkohole — Harzester (Resine) —; einige verhalten sich chemisch vollständig indifferent: Resene.

Harzalkohole, welche Gerbstoffreaktionen liefern, werden von A. Tschirch als Resinotannole bezeichnet.

Die alkoholische Lösung der Harzsäuren, welche meist den Charakter von Oxysäuren besitzen, rötet Lackmus. In wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien lösen sich dieselben auf, indem sie sich mit

dem Alkali zu salzartigen Verbindungen — Resinaten oder Harzseifen — vereinigen. Die wässerige Lösung dieser Harzseifen schäumt ähnlich wie gewöhnliche Seifenlösung; Mineralsäuren zersetzen dieselben unter Abscheidung der betreffenden Harzsäuren. Die wässerige Lösung der Harzseifen bildet beim Verdampfen keinen Seifenleim, dagegen kann die Harzseife daraus durch Kochsalz abgeschieden werden. Die Harzseifen dienen als Zusätze zu den gewöhnlichen Seifen (s. S. 496).

Einige Harzbestandteile — die Harzsäuren — liefern Reaktionen, die denen des Cholesterins (s. S. 739) ähnlich sind.

Alle natürlich vorkommenden Harze sind, abgesehen von einem etwaigen Gehalt an ätherischem Öl oder an Gummi, Schleim usw., Gemenge von mehreren, häufig nur sehr schwierig voneinander trennbaren Verbindungen. Die einzelnen Bestandteile eines solchen Harzgemenges pflegte man früher als Alpha-, Beta-, Gammaharz zu unterscheiden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte viele Harze ohne Zersetzung, ein Zusatz von Wasser scheidet dieselben daher unverändert wieder ab. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure findet unter Entwickelung von Schwefligsäureanhydrid Verkohlung statt. Konzentrierte Salpetersäure wirkt meist sehr heftig auf die Harze ein, häufig unter Bildung von gelben, amorphen Nitroverbindungen. Beim Kochen damit werden je nach der Natur des Harzes Pikrinsäure, Oxypikrinsäure, Terephtalsäure, Isophtalsäure, Oxalsäure und andere Verbindungen gebildet. Durch Kochen mit Kalilauge werden die in den Harzen enthaltenen Ester (Resine) verseift, d. h. in Harzalkohole (Resinole) und in Harzsäuren (Resinolsäuren), in einigen Fällen auch in gut charakterisierte aromatische Säuren, wie Benzoesäure, Benzoylessigsäure, Zimtsäure, Para-Cumarsäure, Ferulasäure, Umbellsäure, zerlegt. Schmelzendes Kalihydrat wirkt auf die verschiedenen Harze sehr verschieden ein. Während einige derselben, z. B. Mastix, Olibanum, kaum angegriffen werden, werden andere vollständig zerlegt unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren, von Humuskörpern und zum Teil von aromatischen Verbindungen. Von letzteren sind beobachtet: Brenzcatechin, Resorcin, Phloroglucin, Orcin, Benzoesäure, Para-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure, Isouvitinsäure. Bei der Destillation mit Zinkstaub oder mit Ätzkalk liefern die meisten Harze Gemenge von aromatischen Kohlenwasserstoffen (Toluol, Xylol, Naphtalin, Methylnaphtalin, Methylanthracen usw.).

A. Tschirch teilt die Harze nach dem chemischen Charakter ihrer Bestandteile (s. oben) ein in I. Resitannole oder Tannolharze (Benzoe, Perubalsam, Tolubalsam, Acaroidharz, Palmendrachenblut, Aloe, Storax, Ammoniacum, Galbanum, Sagapen, Asa-foetida, Umbelliferen-Opopanax), II. Resenharze (Burseraceen-Opopanax, Meccabalsam, Myrrhe, Olibanum, Elemi, Bdellium, Tacamahac, Mastix, Dammarharz, Gurjunbalsam, Manilla-Copal), III. Resinolsäureharze (Sandarac, Podocarpusharz, Kauri-Copal, Terpentin usw., Bernstein),

IV. Resinolharze (Guajakharz), V. Fettharze (Stocklack), VI. Farbharze (Gummi-Gutti), VII. Glycoresine (Jalappenharz, Scammonium und andere Harzglykoside enthaltende Harze).

Nach der physikalischen Beschaffenheit und zum Teil auch nach der Natur ihrer Bestandteile kann man die Harze einteilen in: I. Weichharze oder Balsame, II. Hartharze, III. Gummi- oder Schleimharze und IV. fossile Harze. Letztere Einteilungsweise soll aus Zweckmäßigkeitsgründen der nachstehenden Besprechung der einzelnen Harze zugrunde gelegt werden.

Prüfung. Die Prüfung und Wertschätzung der Harze ist zum Teil mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, da die Eigenschaften derselben nach der Abstammung und der Art der Gewinnung häufig schwanken, ja einzelne im reinen, unverfälschten Zustande nur selten im Handel vorkommen. Für die Beurteilung der Reinheit und Brauchbarkeit der Harze kommen zunächst das Äußere, die Löslichkeitsverhältnisse, der Aschengehalt und zum Teil auch das spezifische Gewicht in Betracht. Die Ermittelung der Säurezahl (s. S. 671, 682), der Ätherzahl (s. S. 671), der Verseifungszahl (s. S. 683), und der Jodzahl (s. S. 713), welche in der Neuzeit zur Prüfung und Kennzeichnung der Harze empfohlen wird, hat für diese Zwecke vorläufig nur einen beschränkten Wert, da die von verschiedenen Beobachtern hierbei gefundenen Werte, je nach den Versuchsbedingungen, nicht selten sehr beträchtlich schwanken und, vielleicht infolge der wechselnden Zusammensetzung der Harze, zum Teil erheblich voneinander abweichen.

I. Weichharze oder Balsame.

Als Weichharze oder Balsame bezeichnet man dickflüssige, zähe, klebrige Liquida, welche freiwillig oder unfreiwillig aus gewissen Bäumen ausfließen oder durch Auspressen daraus erhalten werden. Sie sind zu betrachten als Lösungen von Hartharzen in ätherischen Ölen oder als Gemenge derselben miteinander. Infolge dieses Gehalts an ätherischem Öl besitzen sie einen starken aromatischen Geruch und Geschmack. Werden sie durch Destillation mit Wasserdämpfen von ätherischem Öl befreit, so verbleiben die ursprünglich gelösten Hartharze als spröde, zerreibliche, geruchlose Massen.

Gemeiner Terpentin.

Terebinthina communis, T. vulgaris.

Als gemeiner Terpentin kommt der Harzsaft verschiedener Pinusarten in den Handel, Handelssorten, welche nach dem Ort ihrer Gewinnung als französischer, deutscher und amerikanischer Terpentin unterschieden werden. Der französische Terpentin, Terpentin von Bordeaux, wird aus *Pinus pinaster s. maritima*, der deutsche Terpentin[1]) aus *Pinus silvestris*

---

[1]) Zum großen Teil aus Finnland und Rußland importiert.

und *P. Laricio* (besonders in Österreich), der amerikanische Terpentin aus *Pinus palustris, P. australis, P. taeda* und *P. strobus* gewonnen. Zu diesem Zweck wird von Mitte Februar bis Anfang November durch 5 bis 10 mm breite Risse der Splint an den betreffenden Stämmen entblößt und der ausfließende Harzsaft in geeigneter Weise gesammelt.

Der gemeine Terpentin bildet eine dickflüssige, zähe, körnige Masse von starkem, eigenartigem Geruch und bitterlichem Geschmack. Die verschiedenen Handelssorten des Terpentins zeigen in der Konsistenz, in der Farbe und in dem Geruch kleine Abweichungen. Meist besitzt derselbe eine weißliche oder gelblichweiße Farbe. Bei längerem Stehen scheidet er sich gewöhnlich in eine untere körnige, weiße Schicht und in ein oberes durchsichtiges, hellbraunes, etwas fluoreszierendes, dickflüssiges Liquidum. Der körnig-kristallinische Absatz des deutschen und amerikanischen Terpentins besteht wahrscheinlich im wesentlichen aus Abietinsäure (s. dort), der des französischen Terpentins aus der ihr sehr ähnlichen Pimarsäure (s. dort). Infolge dieses Gehaltes an freien Harzsäuren besitzt die alkoholische Lösung des Terpentins saure Reaktion. Mit Wasser geschüttelt, gibt der Terpentin nur sehr geringe Mengen eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure ab. Außerdem enthält der gemeine Terpentin 20 bis 30 Proz. Terpentinöl, 60 bis 80 Proz. Fichtenharz (s. dort) und 5 bis 10 Proz. Wasser. Der gemeine Terpentin enthält wenig oder gar keine esterartigen Verbindungen. Die Verseifungszahl desselben fällt daher mit der Säurezahl nahezu zusammen oder ist nur wenig höher als letztere.

Die Säurezahl (s. S. 671) des gemeinen Terpentins schwankt je nach der Abstammung zwischen 105 und 125. Zur Bestimmung der Säurezahl löse man etwa 1 g (genau gewogen) des gut durchgemischten Terpentins in 50 ccm säurefreien Alkohols (s. S. 671), füge der Lösung 1 ccm Phenolphtaleïnlösung zu und titriere mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge[1]) bis zur bleibenden Rosafärbung.

Der gemeine Terpentin dient als Zusatz zu Pflastern und Salben. Die gute Beschaffenheit desselben ergibt sich durch das Äußere, die Farbe und die Löslichkeit in Alkohol. In der Ruhe scheide er kein Wasser ab. Beim Erhitzen im Wasserbade verwandle er sich in ein klares, nur eine geringe Menge Wasser und mechanische Verunreinigungen abscheidendes Liquidum.

Als **Kunstterpentin** bezeichnet man ein durch Zusammenschmelzen bereitetes Gemisch aus 50 Tln. hellen Colophoniums und 25 Tln. raffinierten Harzöls. Der Kunstterpentin unterscheidet sich von dem naturellen gemeinen Terpentin durch eine niedrigere Säurezahl, sowie dadurch, daß sich eine Mischung mit 3 Tln. Alkohol von 80 Vol.-Proz. beim Erwärmen im Wasserbade (in einem Reagenzglas) nicht klärt, sondern eine Ausscheidung liefert. Natureller Terpentin gibt hierbei eine fast klare Lösung (Hirschsohn).

Venetianischer Terpentin. Lärchenterpentin, *Terebinthina veneta, T. laricina.* Der Lärchenterpentin wird besonders in Südtyrol und in der

---

[1]) Zur Darstellung einer haltbaren alkoholischen Kalilauge löse man 34 g festes Kalihydrat von 85 Proz. in 60 ccm Wasser und füge der erkalteten Lösung, unter Umschwenken, so viel absoluten Alkohol zu, daß die Lösung 1000 ccm beträgt. Die nach dem Absetzen klar abgegossene Lauge werde im Licht aufbewahrt und vor dem Gebrauch gegen $^1/_2$-Normal-Salzsäure eingestellt. Zu diesem Zwecke füge man zu 10 ccm der einzustellenden Kalilauge 1 ccm Phenolphtaleïnlösung und lasse zu dieser, in einem Erlenmeyerschen Kölbchen befindlichen Flüssigkeit, unter fortwährendem Umschwenken, $^1/_2$-Normal-Salzsäure zufließen, bis die Rotfärbung eben verschwindet.

Schweiz durch Anbohren der Stämme von *Pinus larix* und Ablassen oder Ausschöpfen des allmählich in den Bohrlöchern sich ansammelnden Balsams gewonnen.

Der venetianische Terpentin bildet ein gelbliches, klares, durchsichtiges, dickflüssiges Liquidum von balsamischem Geruch und bitterlichem Geschmack. Selbst bei langer Aufbewahrung scheidet er keinen körnigen Absatz aus. In dünner Schicht ausgebreitet, trocknet er zu einem durchsichtigen Firnis ein. Der venetianische Terpentin ist frei von Wasser und löst sich daher klar in Terpentinöl auf. Nach Tschirch und Weigel enthält der venetianische Terpentin 20 bis 22 Proz. eines ätherischen Öls, welches im wesentlichen mit dem Terpentinöl übereinstimmt, 4 bis 5 Proz. Laricinolsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, in farblosen, bei 147 bis 148° schmelzenden Blättchen kristallisierend, 55 bis 60 Proz. amorpher α- und β-Larinolsäure: $C^{18}H^{26}O^{2}$, und 14 bis 15 Proz. indifferenten Harzes (Resen). Auch geringe Mengen eines Bitterstoffs, sowie Spuren von Ameisensäure und Bernsteinsäure gehören zu seinen normalen Bestandteilen. Das spez. Gew. beträgt 1,08 bis 1,18 bei 15°. Die Säurezahl (s. oben) beträgt 68 bis 75, die Verseifungszahl (s. S. 683) 108 bis 122.

Der venetianische Terpentin findet die gleiche Anwendung wie der gemeine. Seine Echtheit ergibt sich durch die vollkommene Durchsichtigkeit, die klare Löslichkeit in Terpentinöl, Weingeist und Äther, sowie die fast klare Löslichkeit in Petroleumäther und in der dreifachen Gewichtsmenge Alkohol von 80 Proz. In dünner Schicht ausgebreitet, trockne er, an einen mäßig warmen Ort gestellt, zu einem vollständig durchsichtigen, durchaus nicht trüben Firnis ein. Andere Terpentinsorten hinterlassen hierbei einen mehr oder minder trüben, kristallinischen Rückstand.

Der venetianische Terpentin unterscheidet sich ferner von dem gewöhnlichen Terpentin durch die niedrige Säurezahl, sowie durch die erhebliche Differenz zwischen Säure- und Verseifungszahl.

Canadabalsam, *Terebinthina canadensis*, ist dem venetianischen Terpentin ähnlich. Er wird in Nordamerika von *Abies balsamea* und *A. canadensis* gewonnen. Er bildet ein hellgelbes, vollkommen klares, dickflüssiges Liquidum von angenehm balsamischem Geruch. Er enthält nach Tschirch und Brüning 23 bis 24 Proz. ätherischen, dem Terpentinöl sehr ähnlichen Öls, 13 Proz. amorpher Canadinsäure: $C^{19}H^{34}O^{2}$, 0,3 Proz. kristallinischer, bei 144° schmelzender Canadolsäure: $C^{19}H^{28}O^{2}$, 49 Proz. amorpher α- und β-Canadinolsäure: $C^{19}H^{30}O^{2}$, 11,5 Proz. Resen: $C^{21}H^{40}O$, sowie Spuren von Bernsteinsäure und Bitterstoff. Der Canadabalsam dient zum Einschließen mikroskopischer Präparate, zur Herstellung der Nicolschen Prismen, sowie arzneilich an Stelle des venetianischen Terpentins. Die Säurezahl des Canadabalsams beträgt 84 bis 87.

Mit dem venetianischen Terpentin und dem Canadabalsam stimmt im wesentlichen überein der Terpentin von *Abies pectinata*, der sogenannte Straßburger Terpentin. Derselbe enthält nach Tschirch und Weigel 28 bis 30 Proz. ätherischen Öls, 1,5 bis 2 Proz. Abietolsäure: $C^{20}H^{28}O^{2}$, in farblosen, bei 145° schmelzenden, spitzen Blättchen kristallisierend, 8 bis 10 Proz. amorpher Abieninsäure: $C^{13}H^{20}O^{2}$, 46 bis 50 Proz. amorpher α- und β-Abietinolsäure: $C^{16}H^{24}O^{2}$, und 12 bis 16 Proz. indifferenten Harzes (Abietoresen).

Die Laricinolsäure und die Abietolsäure zeigen große Ähnlichkeit mit der Abietinsäure und der Pimarsäure (s. dort).

Jura-Terpentin, von *Picea vulgaris*, enthält 2 bis 3 Proz. amorpher Picea-Pimarinsäure, in Ammoniumcarbonat löslich; 1,5 bis 2 Proz.

kristallinischer, bei 144 bis 145° schmelzender Picea-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$; 48 bis 50 Proz. amorpher α- und β-Picea-Pimarolsäure: $C^{25}H^{44}O^2$, in Natriumcarbonat löslich; 22 bis 23 Proz. ätherisches Öl; 10 bis 12 Proz. amorphes Resen; Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure usw. Säurezahl 127 (Tschirch, Brüning).

Bordeaux-Terpentin, von *Picea pinaster*, enthält 6 bis 7 Proz. amorphe Pimarinsäure: $C^{14}H^{22}O^2$, in Ammoniumcarbonat löslich; 8 bis 10 Proz. kristallisierbare, bei 145° schmelzende Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$; 48 bis 50 Proz. amorphe α- und β-Pimarolsäure: $C^{18}H^{26}O^2$, in Natriumcarbonat löslich; 28 bis 29 Proz. ätherisches Öl; 5 bis 6 Proz. Resen; Spuren von Bitterstoff, Bernsteinsäure usw. Säurezahl 123,6 (Tschirch, Brüning).

Österreichischer Terpentin, von *Pinus laricio*, enthält 59 Proz. freie Harzsäuren: amorphe Laricopininsäure: $C^{21}H^{30}O^3$, und kristallisierte, bei 97° schmelzende Laricopinonsäure: $C^{20}H^{28}O^4$; 35 Proz. ätherisches Öl und 2 Proz. Resen. Säurezahl 113,2 (Tschirch, G. Schmidt).

Copaivabalsam.

Balsamum Copaivae.

Als Copaivabalsam kommt der Harzsaft mehrerer Copaiferaarten (*Copaifera officinalis, C. guianensis, C. bijuga, C. Langsdorffii, C. coriacea*), welche in Brasilien, Venezuela und Westindien heimisch sind, in den Handel. Derselbe fließt ähnlich wie der Terpentin aus den angebohrten oder angehauenen Stämmen, in denen er in besonderen Kanälen in großer Menge enthalten ist, aus und wird in untergestellten Gefäßen gesammelt. Sowohl die physikalischen, als auch die chemischen Eigenschaften der verschiedenen Handelssorten des Copaivabalsams zeigen sehr beträchtliche Abweichungen voneinander. Während der Balsam von Para fast farblos und sehr dünnflüssig ist, sind andere Balsamsorten, wie z. B. Maracaibobalsam und westindischer Balsam, gelb bis bräunlich gefärbt und von dickflüssiger Konsistenz. Das spez. Gew. des Copaivabalsams schwankt zwischen 0,935 und 0,995. Der Geruch desselben ist ein eigentümlich aromatischer, der Geschmack ein gewürzhaft scharfer und brennender. Mit absolutem Alkohol, Petroleumäther, Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist er in jedem Mengenverhältnis klar mischbar. An Alkohol von 90 Proz. erfordert er $1\frac{1}{2}$ Tle. zur Lösung; auf weiteren Alkoholzusatz tritt jedoch Trübung ein, die erst nach weiterem Zusatz von 10 bis 20 Tln. Alkohol wieder verschwindet. Der Copaivabalsam ist optisch aktiv, jedoch je nach der Handelssorte bald rechts-, bald linksdrehend. Die *Pharm. germ. Ed. IV und Ed. V* lassen zum arzneilichen Gebrauch die dickflüssigen Sorten des Copaivabalsams vom spez. Gew. 0,98 bis 0,99 arzneilich anwenden.

Die verschiedenen Sorten des Copaivabalsams sind Auflösungen von sauren und indifferenten Harzen in wechselnden Mengen ätherischen Öls (s. S. 1326). Der Gehalt an letzterem schwankt meist zwischen 40 und 60 Proz., jedoch sollen auch Balsamsorten mit einem ätherischen Ölgehalt von 70 bis 80 Proz. vorkommen. Auch das in dem Copaivabalsam vorkommende Harz zeigt je nach der Handelssorte verschiedene Eigenschaften und verschiedene Zusammensetzung. Meist besteht dasselbe aus einem wechselnden Gemenge eines kristallisierbaren Stoffes, der Copaivasäure, und eines amorphen Harzes von ebenfalls saurem Charakter. 10 Tle. Balsam liefern mit 1 Tl. gebrannter, mit etwas Wasser angefeuchteter Magnesia eine seifenartige, allmählich plastisch werdende Masse. Mit $\frac{1}{3}$ Volum 10 proz. Ammoniakflüssigkeit liefern die meisten Balsamsorten eine klare Mischung,

welche durch Zusatz von Alkohol von 90 Proz. nicht getrübt wird. Einige Copaivabalsame mischen sich jedoch nicht klar mit Ammoniakflüssigkeit. Gleiche Volume Copaivabalsam und Petroleumbenzin mischen sich klar, jedoch tritt auf weiteren Zusatz von Petroleumbenzin eine flockige Trübung ein.

Copaivasäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$. Zur Darstellung der Copaivasäure, welche mit dem Gurjuturboresinol (s. S. 1413) identisch ist, löst man das durch Destillation mit Wasser von ätherischem Öl befreite Harz des brasilianischen Copaivabalsams in Alkohol und überläßt die klare Lösung der freiwilligen Verdunstung. Die Copaivasäure kann teilweise dem Copaivabalsam auch durch anhaltendes Schütteln mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von Ammoniumcarbonat entzogen und aus letzterer dann durch Ansäuern mit Essigsäure abgeschieden werden. Die derartig abgeschiedene Säure ist schließlich durch Umkristallisation aus heißem Alkohol zu reinigen. Die Copaivasäure bildet farblose, glänzende, rhombische, gegen 131° schmelzende Kristalle, deren alkoholische Lösung Lackmus rötet (Schweitzer).

Oxy-Copaivasäure: $C^{20}H^{28}O^{3}$, ist von Fehling als kristallinischer Absatz des Para-Copaivabalsams beobachtet worden. Sie bildet farblose, gegen 120° schmelzende, rhombische Prismen.

Tschirch und Keto isolierten aus Para-Copaivabalsam eine in Ammoniumcarbonatlösung übergehende Säure $C^{20}H^{32}O^{3}$, welche in quadratischen, bei 145 bis 148° schmelzenden Blättchen kristallisiert, sowie eine bei 111 bis 113° schmelzende, zugespitzte Nadeln bildende, in Ammoniumcarbonat unlösliche Säure: $C^{18}H^{28}O^{3}$.

Meta-Copaivasäure: $C^{22}H^{34}O^{4}$ [1]), ist nach Strauß im Maracaibo-Copaivabalsam enthalten. Sie wird erhalten durch Auskochen des Balsams mit Natronlauge, Abscheiden des gelösten amorphen Harzes aus der erzielten, filtrierten Lösung durch Zusatz von Chlorammonium, und Zerlegung des in Lösung verbleibenden meta-copaivasauren Natriums durch Salzsäure. Sie kristallisiert aus Alkohol in farblosen, bei 205 bis 206° schmelzenden Blättern.

Aus dem Bodensatze des Maracaibo-Copaivabalsams gewannen Tschirch und Keto eine in zugespitzten, bei 89 bis 90° schmelzenden Prismen kristallisierende Substanz $C^{11}H^{16}O^{2}$, sowie aus dem Balsam selbst die in hexagonalen Pyramiden oder Blättchen kristallisierende, bei 128 bis 129° schmelzende Illurinsäure: $C^{20}H^{28}O^{3}$. Copaivasäure und Meta-Copaivasäure wurden nicht aufgefunden.

Der Copaivabalsam findet in Gestalt des Maracaibobalsams Anwendung als innerliches Arzneimittel.

Prüfung. Der Copaivabalsam sei von gelblicher, gelber oder bräunlichgelber Farbe, habe die Konsistenz eines dickflüssigen fetten Öles und zeige ein spez. Gew. von 0,980 bis 0,990. Derselbe zeige keine oder doch nur eine sehr schwache Fluoreszenz. Über die Löslichkeitsverhältnisse des Copaivabalsams s. oben. Als Verfälschungsmittel des Copaivabalsams soll fettes Öl (Ricinusöl), Gurjunbalsam und ein Gemisch von Terpentin, Colophonium und Terpentinöl Verwendung finden.

Zur Ermittelung der guten Beschaffenheit des Copaivabalsams genügt bei der Unsicherheit der wirklichen Reinheit und Echtheit für die arzneilichen Zwecke, außer obigen Merkmalen, meist die Bestimmung der Säurezahl und der Verseifungszahl.

---

[1]) Nach H. Mach ist die Meta-Copaivasäure eine cholesterinartige Verbindung der Formel $C^{15}H^{23}.OH$: Metacholestol. Eine ähnliche, bei 132° schmelzende, in farblosen Tafeln kristallisierende Substanz: $C^{15}H^{26}O$, ist auch von E. Keto isoliert worden.

Die Säurezahl (s. S. 671) des Copaivabalsams ist abhängig vom Harzgehalt desselben; sie ist am niedrigsten bei den dünnflüssigen Parabalsamen, am höchsten bei den dickflüssigen Maracaibobalsamen. Gurjunbalsam besitzt nur eine sehr niedrige Säurezahl: 7 bis 9. Guter Maracaibo-Copaivabalsam liefert eine zwischen 75 und 85 schwankende Säurezahl und eine zwischen 80 und 90 schwankende Verseifungszahl. Die Ätherzahl (s. S. 671) fehlt bei der Mehrzahl der Copaivabalsame ganz, bei einigen schwankt sie zwischen 3 und 15. Guter Maracaibo-Copaivabalsam liefert meist eine zwischen 3 und 6 liegende Ätherzahl. Die Jodzahl (s. S. 713) der Copaivabalsame (0,5 g Balsam, 25 ccm gemischter Jodlösung und 24 stündige Einwirkung) ist für die Wertschätzung derselben ohne Bedeutung, sie schwankt zwischen 120 und 195.

Die *Pharm. germ. Ed. V* verlangt eine Säurezahl von 75,8 bis 84,2 (über deren Bestimmung s. S. 1407) und eine Verseifungszahl von 84,2 bis 92,7: 1 g Copaivabalsam soll 2,7 bis 3 ccm bzw. 3 bis 3,3 ccm $^1/_2$-Normal-Kalilauge verbrauchen.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löse man etwa 1 g (genau gewogen) des Copaivabalsams in 25 ccm säurefreien Alkohols (s. S. 671), füge 25 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge zu und lasse das Gemisch entweder 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur unter zeitweiligem Umschwenken stehen oder erhitze dasselbe $^1/_2$ Stunde lang im Wasserbade am Rückflußkühler. Hierauf füge man 200 ccm Wasser und 1 ccm Phenolphtaleïnlösung zu und titriere mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung.

Die alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge und die $^1/_2$-Normal-Salzsäure sind für diese Bestimmungen stets erst gegeneinander unter den gleichen Versuchsbedingungen einzustellen.

Bei alten, etwas verharzten Copaivabalsamen liegt die Säurezahl etwas höher als 75,8 bis 84.

Sollte das Resultat der Bestimmung der Säure und Verseifungszahl den untersuchten Copaivabalsam als verdächtig erscheinen lassen, so können die nachstehenden, unter a), b), c) und d) angegebenen Prüfungen unter Umständen weitere Anhaltspunkte liefern.

a) Fettes Öl. Zum Nachweis von fettem Öl erhitze man etwa 1 g des zu prüfenden Balsams in einem Porzellanschälchen drei Stunden lang im Wasserbade oder auf einer 3 bis 4 cm hohen Flamme derartig, daß der Boden der Schale von der Spitze der Flamme noch etwa 10 cm weit entfernt ist, bis zum Aufhören des Verdampfens. Der nach dem Erkalten verbleibende Rückstand bilde ein durchsichtiges, sprödes, zerreibliches, in Alkohol von 90 bis 91 Proz. bei mäßiger Wärme vollkommen lösliches Harz. Die Menge dieses Harzes betrage wenigstens die Hälfte von dem angewendeten Copaivabalsam. Ein mit fettem Öl verfälschter Balsam hinterläßt hierbei einen schmierigen, klebrigen Verdampfungsrückstand, welcher auch nicht spröde wird, wenn er von neuem einige Zeit erhitzt wird. Die Mehrzahl der fetten Öle, Ricinusöl ausgenommen, würde auch die Löslichkeit des Copaivabalsams in absolutem Alkohol vermindern.

Fettes Öl läßt sich in dem Copaivabalsam auch dadurch nachweisen, daß man 20 Tropfen davon mit 1 ccm alkoholischer Kalilauge von 10 Proz. zwei Minuten lang kocht und der Mischung nach dem Abkühlen 2 ccm Äther zufügt: es trete kein Gelatinieren ein.

Der Nachweis des Ricinusöls läßt sich außer durch die Verdampfungsprobe auch noch in der Weise führen, daß man den zu prüfenden Balsam mit der drei- bis vierfachen Menge Alkohol von 90 Proz. schüttelt, die erzielte

alkoholische, Ricinusöl und Copaivaöl enthaltende Lösung nach der Klärung abgießt, verdampft, den Verdampfungsrückstand mit gepulvertem Natronkalk innig mischt und in einem trockenen Reagenzglase erhitzt. Die Anwesenheit von Ricinusöl würde sich alsdann durch den auftretenden Önantholgeruch (s. S. 730) zu erkennen geben. Die Gegenwart von fettem Öl würde auch die Säurezahl des Copaivabalsams erniedrigen, die Ätherzahl erhöhen.

b) Gurjunbalsam. Die Anwesenheit beträchtlicherer Mengen von Gurjunbalsam verrät sich in dem Copaivabalsam schon durch eine starke Fluoreszenz, sowie auch durch die starke Erniedrigung der Säurezahl und eine geringe Erhöhung der Ätherzahl.

Wird eine Lösung von drei Tropfen Copaivabalsam in 3 ccm Eisessig mit zwei Tropfen einer frisch bereiteten Natriumnitritlösung (1 : 10) versetzt und diese Lösung vorsichtig auf 2 ccm reine Schwefelsäure geschichtet, so bleibt bei reinem Copaivabalsam die Eisessigschicht farblos, während sie bei Gegenwart von Gurjunbalsam alsbald, jedenfalls innerhalb von 30 Minuten, eine violette Färbung annimmt (Turner).

Die Lösung von vier Tropfen reinen Copaivabalsams in 15 ccm Eisessig bleibt auf Zusatz von 4 bis 6 Tropfen konzentrierter Salpetersäure ungefärbt, wogegen sie sich bei Gegenwart von Gurjunbalsam purpurrot färbt (Dodge, Olkoff).

Letztere Reaktion kann nach R. Mauch auch in folgender Weise ausgeführt werden: 2 g Copaivabalsam werden mit 5 bis 6 g wässeriger Chloralhydratlösung von 80 Proz. so lange geschüttelt, bis eine homogene Mischung erzielt ist und letztere dann beiseite gestellt. Von dem allmählich auf der Oberfläche ausgeschiedenen Öl soll dann 1 Tropfen mit 2 bis 3 Tropfen eines frisch bereiteten, erkalteten Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches von gleichen Teilen Schwefelsäure von 1,84 spez. Gew. und Salpetersäure von 1,33 spez. Gew. in einem Porzellanschälchen innig verrieben werden. Reiner Copaivabalsam zeigt hierbei eine gelbliche, dann rötliche, bisweilen auch rotviolette Färbung. Bei Gegenwart von Gurjunbalsam tritt, vom Rande her beginnend, bald ein intensives Blauviolett und dann ein schönes Blau auf.

c) Terpentin und Terpentinöl geben sich zunächst durch den Terpentinölgeruch zu erkennen, welcher auftritt, wenn man den zu prüfenden Balsam im Wasserbade oder auf einer kleinen Flamme (s. oben) erhitzt. Zum weiteren Nachweis dieser Fälschungen unterwerfe man etwa 100 g des betreffenden Balsams mit Wasser der Destillation und sammle das mit den Wasserdämpfen übergehende ätherische Öl. Der Rektifikation unterworfen gehe letzteres erst über 200^0 über (im wesentlichen zwischen 250 und 260^0). Terpentinöl enthaltendes Copaivaöl fängt bereits gegen 160^0 an überzudestillieren.

d) Fichtenharz, Colophonium und Terpentin erhöhen, wenn dieselben in beträchtlicher Menge in dem Copaivabalsam enthalten sind, die Säurezahl desselben. Über die Zuverlässigkeit der nachstehenden Ammoniakproben sind die Ansichten geteilt. Mischt man 1 Tl. Copaivabalsam mit 10 Tln. Salmiakgeist von 10 Proz., so entsteht eine mehr oder minder trübe, schäumende Flüssigkeit, die auch nach eintägigem Stehen weder gelatinieren, noch gallertartige Ausscheidungen liefern soll. Löst man ferner 1 Tl. Copaivaharz, welches nach dem Verdampfen des Öls (s. oben) verbleibt, in 5 Tln. Salmiakgeist von 10 Proz., so soll die trübe Lösung, selbst nach 24 stündigem Stehen, nicht gelatinieren. Durch erstere Probe sollen 20 Proz., durch letztere 10 Proz. Fichtenharz oder Colophonium, welche ein Gelatinieren bedingen, nachgewiesen werden können (Gehe & Co.).

Die Zuverlässigkeit dieser Probe ist jedoch, wie bereits erwähnt, wiederholt bezweifelt worden, selbst auch in der von Bosetti angegebenen Modifikation, nach welcher 7 Tle. des zu prüfenden Copaivabalsams zuvor mit 3 Tln. Colophonium zusammengeschmolzen und von dieser Mischung dann 1 Tl. mit 10 Tln. Salmiakgeist in obiger Weise geprüft werden soll.

e) Segurabalsam, welcher ebenfalls zur Verfälschung des Copaivabalsams dienen soll, bildet eine dunkelbraune, zähe, dickflüssige Masse von angenehm aromatischem Geruch. Derselbe löst sich vollständig in Chloroform und Petroleumäther, in Alkohol dagegen nur zum Teil. Spez. Gew. 1,0337; Säurezahl 14, Verseifungszahl 92,6. Die Abstammung dieses Balsams ist bisher unbekannt. Da der Segurabalsam keine charakteristischen Farbenreaktionen liefert, so kann die Gegenwart desselben in dem Copaivabalsam nur durch die Erhöhung des spez. Gew., die Herabdrückung der Säurezahl und die dunklere Färbung erkannt werden (Utz).

Der **surinamensische Copaivabalsam** von *Copaifera guianensis* ist ein schwach gelbes bis gelbbraunes, zum Teil dünnflüssiges, zum Teil dickflüssiges Liquidum vom spez. Gew. 0,9066 bis 0,961. Säurezahl 14,6 bis 59; Verseifungszahl 25,2 bis 77,4. Derselbe enthält 41 bis 69 Proz. ätherisches Öl (Sesquiterpen), Resene und einen bei 114 bis 115° schmelzenden, kristallisierbaren Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{25}.OH$. Die Lösung von einem Tropfen Surinam-Copaivabalsam in 1 ccm Essigsäureanhydrid wird durch einen Tropfen Schwefelsäure blau gefärbt (Itallie, Nieuwland).

Gurjunbalsam, Gardschanbalsam, *Balsamum Dipterocarpi*, wird aus verschiedenen, in Südasien heimischen Dipterocarpusarten in einer ähnlichen Weise wie der Copaivabalsam gewonnen. Der Gurjunbalsam bildet ein dickflüssiges, rotbraunes, grün fluoreszierendes (besonders im verdünnten Zustande), etwas trübes Liquidum, welches im Geruch und Geschmack entfernt an Copaivabalsam erinnert. Sein spez. Gew. beträgt 0,96 bis 0,97. In Chloroform und in Schwefelkohlenstoff löst er sich klar in jedem Mengenverhältnis auf, dagegen wird er von absolutem Alkohol, Äther und Petroleumäther nur teilweise gelöst. Über sein sonstiges Verhalten s. oben. Der Gurjunbalsam enthält etwa 80 Proz. eines bei 255° siedenden, linksdrehenden Sesquiterpens: $C^{15}H^{24}$, vom spez. Gew. 0,92 bis 0,93, 16 bis 18 Proz. indifferenter Resene: amorphes Gurjuresen: $C^{17}H^{28}O^{2}$, sowie kleine Mengen nadelförmigen, bei 132 bis 133° schmelzenden Gurjuresinols: $C^{15}H^{25}.OH$, pyramidenförmigen, bei 126 bis 129° schmelzenden, mit Copaivasäure identischen Gurjuturboresinols: $C^{20}H^{30}O^{2}$, und nadelförmiger, bei 254 bis 255° schmelzender Gurjuresinolsäure: $C^{16}H^{26}O^{4}$ (Tschirch, Weil).

Die Säurezahl des Gurjunbalsams schwankt zwischen 7 und 9, die Verseifungszahl zwischen 12 und 16.

Perubalsam.

Balsamum peruvianum, B. indicum nigrum.

Der Perubalsam ist der Harzsaft von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae*, einer in San Salvador heimischen Papilionacee. Behufs Gewinnung des Balsams wird der Stamm der lebenden Pflanze stellenweise von der Rinde entblößt, diese Stellen mittels brennender Fackeln erhitzt und der allmählich austretende Balsam in Lappen aufgefangen, die man auf die Wundflächen auflegt. Aus diesen Lappen erhält man schließlich den aufgesogenen Balsam durch Auspressen oder durch Auskochen mit Wasser. Da die unversehrte Rinde des Perubalsambaumes nur Phloroglucin, Gerbsäure, Phlobaphene usw.,

jedoch keinen Perubalsam enthält, so ist letzterer nur als ein pathologisches Produkt zu betrachten.

Der Perubalsam bildet ein braunrotes bis tief dunkelbraunes, in dünner Schicht vollkommen durchsichtiges, dickflüssiges, nicht fadenziehendes Liquidum von angenehm vanilleartigem Geruch und kratzendem, bitterlichem Geschmack. Der Perubalsam klebt nicht, trocknet auch an der Luft nicht ein und läßt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 1,144 und 1,154 bei 15°. Wasser entzieht dem Perubalsam nur eine geringe Menge Zimtsäure und nimmt infolgedessen saure Reaktion an. Wässerige Chloralhydratlösung von 60 Proz. löst Perubalsam im Verhältnis von 1 : 5 (Mauch). In absolutem Alkohol, in Amylalkohol und in Chloroform ist der Perubalsam klar löslich. Auch mit der gleichen Gewichtsmenge Alkohol von 90 Proz. ist er klar mischbar; ein weiterer Zusatz von Alkohol verursacht zunächst eine Abscheidung von Harz, welches sich jedoch in einer etwas größeren Menge des Lösungsmittels (1 Tl. Balsam, 6 bis 7 Tle. Alkohol) fast vollständig wieder löst. 3 Tle. Perubalsam mischen sich klar mit 1 Tl. Schwefelkohlenstoff, fügt man jedoch dieser Lösung noch weitere 8 Tle. Schwefelkohlenstoff zu, so scheidet sich ein braunschwarzes, mehr als ein Drittel des angewendeten Balsams betragendes Harz aus. Der von dem Harz abgegossene Schwefelkohlenstoff ist nur schwach bräunlich gefärbt und fluoresziert nicht. Schüttelt man den Perubalsam bei mäßiger Wärme wiederholt mit der zwei- bis dreifachen Menge Petroleumäther, so werden ihm, ohne daß sich dabei der Petroleumäther merklich färbt, etwa 60 Proz. Cinnameïn (s. unten) entzogen, welches nach dem Verdunsten des Petroleumäthers als eine blaßgelbliche, ölige, angenehm riechende Flüssigkeit zurückbleibt. In Äther, sowie in fetten und ätherischen Ölen ist der Perubalsam nur teilweise löslich.

Der Perubalsam enthält nach Kachler etwa 60 Proz. Zimtsäure-Benzyläther (Perubalsamöl, Cinnameïn[1]), etwa 8 bis 10 Proz. freie Zimtsäure, etwa 30 Proz. Harz: Peruresitannol: $C^{18}H^{19}O^{4}.OH$ (H. Trog), geringe Mengen von Benzoesäure-Benzyläther (s. S. 1155), von Vanillin (E. Schmidt) und vielleicht auch von Styrol (s. S. 1206), von Styracin (s. S. 1213), von Benzoesäure und von Benzylalkohol (s. S. 1123). Das sogenannte Peruvin, welches bei der Zerlegung des Cinnameïns durch Kalilauge gebildet wird, besteht aus unreinem Benzylalkohol. Ätherisches Öl ist in dem Perubalsam nicht enthalten. Das in dem Perubalsam enthaltene Harz liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat neben Benzoesäure etwa 60 Proz. Protocatechusäure (s. S. 1191), bei der trockenen Destillation dagegen ein Gemisch von Benzoesäure, Styrol und Toluol.

---

[1]) Die Zusammensetzung des „Cinnameïns" scheint in den verschiedenen Perubalsamen eine verschiedene zu sein. Nach Kraut besteht es aus einem Gemisch von Zimtsäure- und Benzoesäure-Benzyläther. Nach H. Trog besteht das Cinnameïn des Perubalsams zum größten Teil aus Benzoesäure-Benzyläther und nur zum allerkleinsten Teil aus Zimtsäure-Benzyläther. Styracin, Benzylalkohol und Benzoesäure konnte Trog im freien Zustande im Perubalsam nicht nachweisen.

H. Thoms fand das Cinnameïn aus Benzoesäure- und Zimtsäure-Benzyläther, sowie aus den entsprechenden Äthern des Peruviols: $C^{13}H^{21}.OH$, bestehend. Das Peruviol ist ein honigartig riechender, rechtsdrehender Alkohol vom spez. Gew. 0,866 bei 17,5°, welcher bei 139 bis 140° (7 mm Druck) siedet. Das Verhältnis der im Perubalsam vorkommenden Zimtsäure und Benzoesäure ist annähernd 4 : 6.

Diese Verschiedenheit in den Beobachtungen der einzelnen Autoren dürfte in dem Umstande eine Erklärung finden, daß der Perubalsam des Handels zu den verschiedenen Zeiten eine ganz verschiedene Zusammensetzung besessen hat.

Der Perubalsam findet als innerliches und namentlich als äußerliches Arzneimittel Anwendung. Er dient ferner zur Herstellung von Parfüms und von Räuchermitteln.

Prüfung. Der Perubalsam wird wegen seines hohen Preises nicht selten mit Alkohol, fetten und ätherischen Ölen, Copaivabalsam, Storax, Benzoe und anderen Harzen verfälscht. Die gute Beschaffenheit desselben ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Geruch, das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff und gegen Petroleumäther (s. oben), sowie durch das spez. Gew. Letzteres beträgt bei den gegenwärtigen Handelssorten, wie bereits erwähnt, 1,144 bis 1,154 bei 15°. Die *Pharm. germ. Ed. V* verlangt ein spez. Gew. von 1,145 bis 1,158. Beimengungen von Alkohol, von fetten und ätherischen Ölen, sowie von Copaivabalsam würden das spez. Gew. des Balsams vermindern. Echter Perubalsam trocknet an der Luft nicht ein und bewirkt nicht das Zusammenkleben von Korkscheiben, welche damit bestrichen und dann aufeinander gelegt werden.

Bei der Schwierigkeit, wirklich echten Perubalsam zu beschaffen, pflegt man zurzeit (1910), behufs Feststellung der arzneilichen Brauchbarkeit, außer obigen Merkmalen in erster Linie nur die Säurezahl, die Verseifungszahl, den Cinnameïngehalt und dessen Verseifungszahl zu bestimmen.

Zur Ermittelung der Säurezahl löst man 1 g Perubalsam in 100 ccm säurefreiem Alkohol (s. S. 671), fügt 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titriert mit alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge bis zur bleibenden Rotfärbung. Die Säurezahl schwankt zwischen 68 und 80.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl löst man 1 g Perubalsam in einer Flasche in 50 ccm Petroleumbenzin, fügt 50 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge zu und läßt das Gemisch 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf fügt man 300 ccm Wasser zu, schwenkt um, bis sich die ausgeschiedenen braunen Kalisalze gelöst haben, setzt 1 ccm Phenolphtaleïnlösung (1 : 100) zu und titriert mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* sollen hierzu nicht mehr als 42 ccm erforderlich sein, entsprechend einer Verseifungszahl von mindestens 224. Diese Bestimmung kann auch ohne Petroleumbenzin durch halbstündiges Erhitzen von 1 g Perubalsam, 25 ccm säurefreiem Alkohol und 50 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge auf dem Wasserbade (s. S. 1411) zur Ausführung gelangen. Die Verseifungszahl für notorisch echten Hondurasbalsam beträgt 225 bis 245.

Die alkoholische $^1/_2$-Normal-Kalilauge ist vor dem Gebrauch gegen die $^1/_2$-Normal-Salzsäure unter den gleichen Versuchsbedingungen einzustellen.

Um die Menge des in dem Perubalsam enthaltenen Cinnameïns und die Verseifungszahl desselben zu ermitteln, werden 5 g Perubalsam mit 5 ccm Wasser, 5 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 50 ccm Äther durchgeschüttelt. 25 ccm des klaren ätherischen Auszuges (= 2,5 Perubalsam) werden alsdann in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen durch Destillation von Äther befreit, der Rückstand bis zum konstanten Gewicht im Wasserbade getrocknet und gewogen. Hierauf bestimmt man von einem Teile dieses Cinnameïns die Verseifungszahl (s. S. 683). Der Gehalt an Cinnameïn des Perubalsams schwankt zwischen 56 und 76 Proz., die Verseifungszahl desselben zwischen 235 und 238. Die *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* verlangen einen Minimalgehalt von 56 Proz. Cinnameïn und eine Verseifungszahl desselben von mindestens 235.

Als weitere Prüfungsmethoden des Perubalsams können die unter a), b), c), d) und e) angegebenen Reaktionen dienen. Bei den schwankenden Eigen-

schaften des Perubalsams ist jedoch deren Zuverlässigkeit bisweilen bezweifelt worden. Nach den Beobachtungen von Schimmel & Co. genügen häufig die besten Handelsmarken des Perubalsams den Anforderungen des deutschen Arzneibuches in dieser oder jener Beziehung nicht, während andererseits ohne Schwierigkeiten probehaltige Perubalsame zu billigeren Preisen zu haben sind. Immerhin dürften bisweilen auch die nachstehenden Reaktionen bei der Beurteilung des Wertes des Perubalsams von gewissem Werte sein. Es gilt dies besonders von der Probe a).

a) Gurjunbalsam. Der nach dem Verdunsten des filtrierten Petroleumätherauszuges in einem sorgfältig gereinigten Porzellanschälchen im Wasserbade (aus 2 g Balsam durch Schütteln mit 10 g benzolfreiem Petroleumäther [Siedep. 55°] bei 15° bereitete) verbleibende ölige, gelblich gefärbte Rückstand zeige bei gelindem Erwärmen keinen Geruch nach Terpentin, Storax und Copaivabalsam, auch nehme derselbe nach dem Erkalten bei raschem Vermischen (mit einem kleinen, sorgfältig gereinigten Pistill) mit fünf Tropfen Salpetersäure von 1,38 spez. Gew. keine bleibende, blaue oder blaugrüne Färbung: Gurjunbalsam usw. —, an. Gute Perubalsamsorten erleiden hierdurch sofort nur eine goldgelbe Färbung.

b) Fettes Öl. Mischt man den Perubalsam innig mit der doppelten Menge konzentrierter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse unter Entwickelung von stechend riechenden Dämpfen. Wäscht man nach dem Erkalten die erstarrte Mischung durch Malaxieren so lange mit heißem Wasser aus, als letzteres noch gefärbt wird, so verbleibt bei gutem Perubalsam nach dem Erkalten eine feste, bröcklige, violett gefärbte, durchaus nicht schmierige Masse, wogegen dieselbe bei Anwesenheit von fettem Öl mehr oder minder klebrig, fettig oder schmierig erscheint.

1 g Perubalsam löse sich ferner klar auf in einer Lösung von 3 g Chloralhydrat in 2 g Wasser.

c) Colophonium. Die Anwesenheit von Colophonium im Perubalsam verrät sich zunächst durch Verminderung des spez. Gew. und durch eine Vermehrung der Dickflüssigkeit desselben. Beim Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure (s. oben) zeigt echter Balsam eine in dünner Schicht schön kirschrote Färbung, während Colophonium enthaltender, je nach dem Grad des Verfälschtseins, unter den gleichen Bedingungen eine bräunlichrote oder dunkelbraune bis schwarze Mischung liefert. Letztere Färbungen treten besonders bei längerem Stehen deutlich hervor. Mischt man ferner fünf Tropfen echten Perubalsams mit 3 ccm Salmiakgeist von 10 Proz. NH^3-Gehalt in einem Reagenzglase durch kräftiges Schütteln, so entsteht unter Bildung eines dünnen, bald zusammenfallenden Schaumes eine braungraue, emulsionsartige Flüssigkeit, die auch nach tagelangem Stehen dünnflüssig bleibt und nicht gelatiniert. Ein Gehalt an Colophonium bewirkt zunächst die Entstehung eines dichten Schaumes, der je nach der Menge des Colophoniums eine bis mehrere Stunden lang stehen bleibt. Bei 20 Proz. Colophonium nimmt der Schaum das mehrfache Volum der Mischung ein; letztere färbt sich dabei grau und gesteht nach einer viertel bis halben Stunde derartig zu einer gelatinösen Masse, daß man das Reagenzglas umdrehen kann, ohne daß etwas ausfließt. Bei 5 Proz. Colophoniumzusatz vergehen mehrere Stunden, ehe die Mischung zu einem dicken Gallertklumpen gesteht (G. Grote). Diese Reaktionen sind zum Vergleich mit einem notorisch guten Perubalsam auszuführen.

d) Verreibt man 2 g Perubalsam mit 1 g Calciumhydroxyd und zwei Tropfen Alkohol im Wasserbade, so liefert reiner Balsam ein weich bleibendes, auch bei längerem Stehen nicht erhärtendes, knetbares Gemenge. Ein Gehalt

an Colophonium, Benzoe, Storax und Copaivabalsam würde obige Mischung zum Erhärten bringen. Bei stärkerem Erhitzen dieses Gemisches trete kein Fettgeruch auf (Flückiger). Auch hier ist die Anwendung eines Vergleichsobjektes zu empfehlen.

e) Mit größerer Schärfe lassen sich Benzoe und Storax im Perubalsam in folgender Weise kennzeichnen: 5 g Balsam, 5 g Natronlauge von 15 Proz. und 10 g Wasser werden in einem Kölbchen gemischt, mit zweimal 15 g Äther ausgeschüttelt und der Äther jedesmal so weit als möglich abgegossen. Den ausgeschüttelten Rückstand erhitzt man zum Sieden, säuert ihn hierauf mit Salzsäure an, trennt das auf Zusatz von Wasser ausgeschiedene Harz von der Flüssigkeit, löst das Harz in etwa 3 g Natronlauge, verdünnt die Lösung mit 20 g Wasser, erhitzt sie zum Sieden und fällt sie schließlich mit Chlorbaryumlösung aus. Den hierdurch erzeugten Niederschlag bringt man aufs Filter, läßt ihn abtropfen, trocknet ihn im Wasserbade und extrahiert ihn mit Alkohol. Letzteren Auszug verdunstet man, nimmt den Rückstand mit konzentrierter Schwefelsäure auf, überschichtet diese Lösung mit Chloroform und schüttelt um. Bei Gegenwart von Benzoe oder Storax färbt sich das Chloroform durch das in jenen Harzen enthaltene Benzoresin und Storesin violett bis blau (C. Denner).

Als **Peruscabin** wird der Benzoesäure-Benzyläther: $C^6H^5-CO.OC^7H^7$, an Stelle von Perubalsam und Storax arzneilich empfohlen. Derselbe entsteht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzylalkohol oder durch mehrtägiges Erwärmen von 200 g Benzaldehyd mit 1,5 g Natrium, welches in einer genügenden Menge Benzylalkohol gelöst ist, auf dem Wasserbade. Die Mischung ist schließlich mit 10 ccm Eisessig anzusäuern, mit Wasser zu fällen und der ausgeschiedene Ester durch Rektifikation zu reinigen. Farblose, bei 320° siedende Flüssigkeit von 1,114 spez. Gew. bei 18,5°. Beim Abkühlen erstarrt der Ester zu einer bei 20° schmelzenden, blätterigen Masse.

Pernol ist eine Lösung von 1 Tl. Peruscabin in 3 Tln. Ricinusöl.

Perugen, künstlicher Perubalsam, soll ein Gemisch von Storax und aromatischen Gummiharzen mit Benzoesäure- und Zimtsäureäthern sein, welches als Ersatz von echtem Perubalsam empfohlen wird. Das Perugen stimmt jedoch nur äußerlich mit dem Perubalsam überein, während der Geruch, das spez. Gew. und die chemischen Konstanten mehr oder minder davon abweichen.

Weißer Perubalsam, *Balsamum peruvianum album*, wird aus den Früchten von *Myroxylon* oder *Toluifera Pereirae* durch leichtes Pressen gewonnen. Die Zusammensetzung dieses Balsams scheint, vielleicht infolge verschiedener Abstammung, zu den verschiedenen Zeiten eine sehr verschiedene gewesen zu sein. Ein von Stenhouse untersuchter weißer Perubalsam bildete ein honigdickes, blaßgelbes, infolge eines Gehaltes an Cumarin nach Tonkabohnen und Melilotus riechendes, gewürzhaft bitter schmeckendes Liquidum. Beim Digerieren mit Alkohol wurde eine große Menge davon gelöst; beim Stehen schied sich aus dieser Lösung Myroxocarpin aus. Das Myroxocarpin: $C^{24}H^{36}O^3$, bildete farblose, geruch- und geschmacklose, bei 115° schmelzende Nadeln, die bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure, aber keine Pikrinsäure lieferten. Von anderen Autoren wurde das Myroxocarpin in dem weißen Perubalsam nicht wieder aufgefunden. Flückiger fand es dagegen in den Hülsen der Früchte von *Myroxylon Pereirae;* Germann vermochte dasselbe jedoch auch daraus nicht zu isolieren. Germann fand in der Samenschale Cumarin, in den Hülsen amorphes, bei 95° schmelzendes Myroxocerin:

$C^{12}H^{20}O$, in Blättchen kristallisierendes Myroxofluorin: $C^{48}H^{64}O^{10}$, amorphes Myroxol: $C^{46}H^{68}O^{10}$, amorphes Myroxoresen: $C^{7}H^{10}O$, und pulverförmiges Myroxin: $C^{23}H^{36}O$.

Ein von Hellström untersuchter weißer Perubalsam bildete eine trübe, sirupdicke, nach Storax riechende Flüssigkeit von 1,089 spez. Gew. Säurezahl 27,4; Verseifungszahl 165,5; Cinnameïngehalt 94,1 Proz. Dieser Balsam enthielt amorphes Honduresen: $C^{64}H^{64}O^{10}$, kristallinisches Honduresinol: $C^{16}H^{26}O^{2}$, amorphes Styresinol: $C^{16}H^{26}O^{2}$, amorphes Honduroresitannol: $C^{40}H^{46}O^{10}$, ein bei 261 bis 262⁰ siedendes Terpen: $C^{10}H^{16}$, Zimtalkohol: $C^{9}H^{9}.OH$, Phenylpropylalkohol: $C^{6}H^{5}.C^{3}H^{6}.OH$, und Zimtsäure: $C^{9}H^{8}O^{2}$ (als Ester jener Alkohole).

Thoms und Biltz isolierten aus einem ähnlichen weißen Perubalsam Zimtsäure, verestert mit Zimtalkohol und Phenylpropylalkohol, Myroxocerin, Myroxol und eine in weißen, bei 270⁰ schmelzenden Nadeln kristallisierende Verbindung.

Tolubalsam, *Balsamum tolutanum, Balsamum de Tolu.* Der Tolubalsam ist der Harzsaft von *Toluifera Balsamum* oder *Myroxylon toluiferum*, einem in Südamerika heimischen Baume aus der Familie der Papilionaceen. Die Gewinnung desselben geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Copaivabalsams. Der Tolubalsam bildet im frischen Zustande eine gelbbraune, dickflüssige, in dünner Schicht durchsichtige Masse von angenehmem Geruch und aromatischem, nur wenig kratzendem Geschmack. Bei längerer Aufbewahrung verliert er die Terpentinkonsistenz und geht in eine feste, bisweilen kristallinische, zu einem gelblichen Pulver zerreibbare Harzmasse von bräunlicher, etwas ins Rötliche spielender Färbung über. Der Tolubalsam löst sich leicht in Alkohol von 90 bis 91 Proz., Chloroform, Aceton und Kali- oder Natronlauge. Auch in Äther ist der Tolubalsam löslich; in Petroleumäther und in Schwefelkohlenstoff ist er fast unlöslich.

Der Tolubalsam enthält etwa 1 Proz. eines schwach rechtsdrehenden, bei 160 bis 170⁰ siedenden, mit den Wasserdämpfen flüchtigen Kohlenwasserstoffs: $C^{10}H^{16}$ — Tolen —; etwa 7,5 Proz. eines Gemenges von Zimtsäure-Benzyläther (s. S. 1213) und Benzoesäure-Benzyläther (s. S. 1155), wechselnde Mengen (12 bis 15 Proz.) von freier Benzoesäure und freier Zimtsäure, 0,5 Proz. Vanillin, sowie 75 bis 80 Proz. Harz, welches bei der Verseifung Zimtsäure, wenig Benzoesäure und einen gerbstoffartigen Harzalkohol, Toluresinotannol: $C^{16}H^{14}O^{3}(O.CH^{3}).OH$, liefert (P. Oberländer). Bei der trockenen Destillation liefert der Tolubalsam, neben anderen Produkten, Toluol: $C^{6}H^{5}.CH^{3}$.

Der Tolubalsam findet eine ähnliche Verwendung wie der Perubalsam. Die Reinheit desselben ergibt sich durch das Äußere, den Geruch und das Verhalten gegen Lösungsmittel (s. oben). Die Menge der Aschenbestandteile übersteige 1 Proz. nicht.

Läßt man 5 g zerriebenen Tolubalsams mit 25 ccm Schwefelkohlenstoff unter zeitweiligem Umschütteln eine halbe Stunde lang stehen und verdunstet das Filtrat in einer Porzellanschale, so gibt sich die Gegenwart von Colophonium schon durch den Geruch des Verdunstungsrückstandes, namentlich beim Erwärmen, zu erkennen. Löst man hierauf denselben in wenig Eisessig und läßt in diese Lösung einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einfließen, so tritt bei Gegenwart von Colophonium eine grüne Färbung auf. Wird die Lösung des Verdunstungsrückstandes des Schwefelkohlenstoffauszuges in 10 ccm Petroleumäther nach dem Filtrieren mit dem gleichen Volum Kupferacetatlösung (1 : 1000) geschüttelt, so trete keine grüne Färbung (abietinsaures Kupfer) ein.

Die Säurezahl (s. S. 671 und 1407) des Tolubalsams beträgt nach der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* 112 bis 168; die Verseifungszahl (s. S. 683 und 1411) 154 bis 190. Die Hüblsche Jodzahl (s. S. 713) beträgt 153 bis 170 (Beckurts).

Flüssiger Storax.

Styrax, Storaxbalsam, *Styrax liquidus, Balsamum Styrax.*

Der flüssige Storax wird durch Ausschmelzen mittels heißen Wassers aus der Rinde und dem Splinte verwundeter Stämme von *Liquidambar orientale*, einem in dem südlichen Teil von Kleinasien und in Nordsyrien heimischen Baume, gewonnen. Da die unversehrte Rinde keinen Storax enthält, so muß dieser in derselben erst als pathologisches Produkt, infolge vorhergegangenen Klopfens oder einer anderen, nicht näher bekannten Behandlungsweise, gebildet werden. Er bildet eine zähe, dickflüssige, undurchsichtige, in Wasser untersinkende, graue oder bräunliche Masse von benzoeartigem Geruch und aromatischem, kratzendem Geschmack. Der Storax ist meist mit etwas Wasser, welches geringe Mengen von Zimtsäure und von Kochsalz enthält, vermischt. Entfernt man dasselbe durch Erwärmen, so geht er in eine klare, dunkelbraune Masse über. Selbst in dünner Schicht trocknet der Storax nur sehr langsam zu einer harzigen, klebrigen Masse ein. In Alkohol löst er sich zu einer trüben, dunkelbraunen, sauer reagierenden Flüssigkeit, aus der sich Pflanzenreste und andere Verunreinigungen abscheiden. Auch in Äther, Chloroform, Amylalkohol und Schwefelkohlenstoff ist er löslich. Petroleumäther, Terpentinöl und andere ätherische Öle lösen ihn nur zum Teil auf.

Der flüssige Storax besteht im wesentlichen aus einem wechselnden Gemenge von Harz mit Zimtsäureäthern verschiedener Verbindungen. Derselbe enthält in sehr beträchtlicher Menge zwei alkoholartige, amorphe, als α- und β-Storesin: $C^{35}H^{58}O^{3}$, bezeichnete Stoffe, sowie Zimtsäureäther und eine Natriumverbindung: $C^{35}H^{57}NaO^{3}$, letzterer Alkohole; Styrol (s. S. 1206) 0,1 bis 0,5 Proz.; freie Zimtsäure und Styracin (s. S. 1213). In geringerer Menge kommen darin vor Zimtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 1124); Zimtsäure-Äthyläther (s. S. 1213); eine nach Vanillin riechende und sich mit saurem Natriumsulfit verbindende, kristallisierbare, bei 65° schmelzende Substanz (Äthylvanillin?); ein wohlriechendes linksdrehendes Öl, $C^{10}H^{16}O$ (0,4 Proz.); kautschukartige Substanz und Harze (v. Miller). Ob in dem Storax Meta-Styrol (s. S. 1207) und Zimtsäure-Benzyläther (s. S. 1213) vorkommen, ist zweifelhaft. Die Handelsware enthält außer vorstehenden Bestandteilen meist noch 20 bis 30 Proz. Wasser und 2 bis 10 Proz. von Verunreinigungen, die in Alkohol von 90 und 91 Proz. unlöslich sind.

Nach Tschirch und van Itallie enthält der Storax 23,1 Proz. freie Zimtsäure, 24,2 Proz. gebundene Zimtsäure, 22,5 Proz. aromatische Ester, 2 Proz. Styrol und Vanillin, 36 Proz. Harz und etwa 14 Proz. Wasser. Dem Storesinol (Storesin) soll die Formel $C^{16}H^{26}O^{2}$ zukommen. Mit Kalihydrat geschmolzen liefert dasselbe Essigsäure und Salicylsäure.

Das mit den Wasserdämpfen übergehende Storaxöl (0,5 bis 1 Proz.) ist linksdrehend. Dasselbe enthält Styrol und Zimtsäureäther. Das aus amerikanischem Storax (s. unten) erhaltene Storaxöl ist rechtsdrehend.

Der flüssige Storax dient als äußerliches Arzneimittel, sowie zu Parfümeriezwecken.

Prüfung. Der Storax sei spezifisch schwerer als Wasser, er sinke daher darin, selbst auch in der Wärme, unter; bei echtem Balsam zeigen sich in letzterem Falle nur ganz vereinzelte, farblose Öltröpfchen auf der Oberfläche. Die Menge des dem Storax beigemengten Wassers übersteige, einschließlich

der in Alkohol unlöslichen Unreinigkeiten, 30 Proz. nicht. Löst man daher 10 Tle. des gleichmäßig gemischten Storax in 100 bis 150 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. auf, filtriert die trübe, sauer reagierende Lösung, verdampft dieselbe in einem Becherglase im Wasserbade und trocknet den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht, so müssen wenigstens 7 Tle. einer braunen, dickflüssigen Masse verbleiben, welche in Äther und Schwefelkohlenstoff bis auf wenige Flocken löslich ist. Der Aschengehalt des Storax übersteige 1 Proz. nicht wesentlich.

Die Säurezahl (s. S. 671 und 1415) des gleichmäßig gemischten Storax beträgt 60 bis 71, die Verseifungszahl (s. S. 683 und 1415) 100 bis 140.

Gereinigter Storax, *Styrax liquidus depuratus,* wird durch Lösen des rohen, zuvor durch Erwärmen im Wasserbade möglichst von Wasser befreiten Styrax in der gleichen Menge Alkohol und Eindampfen der filtrierten Lösung bis zur Honigkonsistenz dargestellt. Auch durch Auflösen des entwässerten Styrax in Äther, Filtrieren dieser Lösung und Entfernen des Äthers durch Destillation oder vorsichtiges Verdampfen läßt sich der Styrax reinigen. Als *Styrax calamitus* finden sich die Preßrückstände von der Bereitung des flüssigen Styrax im Handel.

Der gereinigte Storax bilde eine braune Masse von der Konsistenz eines dicken Extraktes, welche fast vollständig in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol löslich ist. Beim Trocknen bei 100° verliere er höchstens 10 Proz. an Gewicht.

Ein dem flüssigen Storax ähnliches Produkt wird aus dem in Mexico und Guatemala heimischen Baum *Liquidambar styraciflua* gewonnen. Dieser als amerikanischer Storax, *Ambra liquida* oder *Liquidambar*, bezeichnete Balsam bildet eine klare, halbflüssige, gelbbraune, sauer reagierende Masse von storaxartigem Geruch. Er enthält neben Harzen freie Zimtsäure, freie Benzoesäure, Styracin, Styrol, Zimtsäure-Phenylpropyläther, Storesin (s. oben) und ätherisches Öl. Zimtsäure-Äthyläther ist in dem amerikanischen Storax nicht enthalten (v. Miller). Nach Tschirch und Itallie enthält der amerikanische Storax 23,4 Proz. freie Zimtsäure, 27,53 Proz. gebundene Zimtsäure, 24,8 Proz. aromatische Ester, 2 Proz. Styrol und Vanillin, sowie 45 Proz. Harz. Der Harzalkohol Styresinol: $C^{16}H^{26}O^{2}$, welcher teils frei, teils als Zimtsäureester vorhanden ist, stimmt in seinen Eigenschaften fast vollständig mit dem Storesinol überein. Die Säurezahl dieses Storax betrug 89,3, die Verseifungszahl 192,7.

Styracit: $C^{6}H^{12}O^{5}$, ist ein vieratomiger, in den Früchten von *Styrax Obassia* vorkommender Alkohol. Derselbe bildet farblose, süßlich und bitterlich schmeckende, bei 155° schmelzende, prismatische Kristalle. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird β-Hexyljodid: $C^{6}H^{13}J$, gebildet (Asahina).

Mekkabalsam oder Balsam von Gilead wird durch Einschnitte in die Rinde von *Balsamodendron gileadense*, eines in Palästina und am Roten Meer heimischen Baumes gewonnen. Derselbe bildet ein dickflüssiges, braungelbes, schwach sauer reagierendes, trübes Liquidum von angenehm aromatischem Geruch und bitterlich-kratzendem Geschmack. Er löst sich klar in Äther, Aceton und Eisessig, trübe in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Der Mekkabalsam enthält beträchtliche Mengen eines terpenreichen ätherischen Öls. Über seine sonstigen Bestandteile ist nichts Näheres bekannt.

Myrocarpusbalsam, aus *Myrocarpus frondosus* und *M. fastigiatus* in Südamerika gewonnen, zeigt Ähnlichkeit mit dem Peru- und Tolubalsam,

sowie mit Storax und Benzoe. Derselbe enthält kleine Mengen von Benzoesäure, sowie Benzoesäureester aromatischer Alkohole und von Harzalkoholen (Ed. Schaer).

II. Hartharze.

Die Hartharze enthalten wenig oder gar kein ätherisches Öl und bilden infolgedessen bei gewöhnlicher Temperatur feste, spröde, meist leicht zerreibliche Massen.

Fichtenharz.

Gemeines Harz, *Resina pini.*

Als Fichtenharz kommt der am Stamm verschiedener Pinusarten, besonders von *Pinus Abies*, erhärtete Harzsaft in den Handel. Die größten Mengen dieses Harzes liefern Finnland und Rußland, geringere Mengen der Schwarzwald und die Schweiz. Ein Teil desselben besteht aus dem nach Beendigung der alljährlichen Terpentingewinnung aus den Einschnitten der Bäume noch ausfließenden und in denselben erhärtenden Harzsaft, welcher bei Wiederbeginn der Terpentingewinnung alsdann gesammelt wird. Dasselbe bildet unregelmäßige, anfangs klebrige, allmählich spröde oder zerreiblich werdende, meist stark verunreinigte, amorphe Stücke von weißlicher, gelber oder rötlicher Farbe und von terpentinartigem Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von Harzsäuren (Abietinsäure, Pimarsäure usw.), Terpentinöl und Wasser. Das sogenannte weiße Pech, *Pix alba* oder *Resina alba*, besteht aus gemeinem, durch Umschmelzen mit Wasser und Kolieren gereinigtem Fichtenharz. Je nach dem längeren oder kürzeren Schmelzen bildet es weiße oder gelbe, trübe, undurchsichtige, amorphe, spröde Massen von eigentümlichem, nicht unangenehmem Geruch. Es unterscheidet sich von dem gemeinen Fichtenharz durch größere Reinheit und durch einen geringeren Gehalt an Terpentinöl.

Als Galipot wird aus Westfrankreich der eingetrocknete Harzsaft von *Pinus Pinaster* s. *maritima* in den Handel gebracht. Das Galipot unterscheidet sich in dem Äußeren von dem gemeinen Fichtenharz durch seine kristallinische Beschaffenheit und seinen balsamischen Geruch. Es besteht aus einem wechselnden Gemenge von kristallinischen Pimarsäuren: $C^{20}H^{30}O^{2}$, amorpher Harzsäure (Pininsäure), Terpentinöl und Wasser.

Die Kenntnis der in dem Fichtenharze, Colophonium usw. enthaltenen Harzsäuren ist trotz zahlreicher, damit ausgeführter Untersuchungen, zurzeit noch eine recht lückenhafte. Die Widersprüche, welche in den Beobachtungen der verschiedenen Autoren obwalten, dürften dadurch eine Erklärung finden, daß es sich bei diesen Harzsäuren um wechselnde, schwer zu trennende Gemische von Verbindungen handelt, welche durch Temperaturerhöhung, durch Einwirkung von Salzsäure, sowie unter dem Einfluß des Sauerstoffs der Luft wesentliche Veränderungen in den Eigenschaften und zum Teil in der Zusammensetzung erleiden.

Aus dem durch Vakuumdestillation gereinigten, in Petroleumäther löslichen, Teile des Harzes von *Pinus abies* isolierten Klason und Köhler α-Colophonsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, vom Schmelzp. 198 bis 199°; $[\alpha]_D = -50{,}6^{\circ}$, und β-Colophonsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, vom Schmelzp. 168 bis 173°; $[\alpha]_D = +52{,}2^{\circ}$. Vesterberg beobachtete dagegen in dem Harz von *P. abies* Rechts-Pimarsäure (s. unten).

Nach W. Schkatelow enthalten die Harze der verschiedenen Nadelhölzer, einschließlich des Colophoniums, dieselbe Säure $C^{20}H^{28}O^2$, nur in isomeren Modifikationen. Je nach dem angewendeten Untersuchungsverfahren konnte er aus dem Harzsaft von *Pinus sylvestris, P. laricio, P. Strobus, P. abies, P. Cembra, P. maritima, Larix sibirica, Abies sibirica,* sowie aus Galipot, Bordeaux-Terpentin und Colophonium eine kristallisierbare Harzsäure in drei Modifikationen isolieren:

1. Als weißes Kristallpulver, unter dem Mikroskop als länglich-viereckige, bisweilen auch achteckige Blättchen erscheinend; Schmelzp. 143 bis 144°; $[\alpha]_D = -73,7$: α-Sylvinsäure.

2. Große, monokline Kristalle, in der Form mit der Abietinsäure von Mach und von Levy übereinstimmend; Schmelzp. 160°; $[\alpha]_D = -92,5°$: β-Sylvinsäure.

3. Lange, bei 179 bis 180° schmelzende Nadeln; optisch inaktiv: γ-Sylvinsäure.

Die Angaben von Schkatelow sind für die Harze von *Pinus silvestris* und *P. maritima* von Leskiewicz nicht bestätigt worden. Letzterer isolierte hieraus linksdrehende, bei 142 bis 144° schmelzende, in kleinen Drusen kristallisierende Sapinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, deren Drehungsvermögen durch Erwärmen stark verändert wird. Spuren von Salzsäure führen die Sapinsäure in Säuren der Sylvinsäurereihe, besonders in die linksdrehende, bei 171 bis 172° schmelzende Sylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, über, welche in großen, glasglänzenden Tafeln kristallisiert. Durch Destillation gehen Sapinsäure und Sylvinsäure in linksdrehende, bei 191 bis 192° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Colophonsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, über.

Zur Darstellung der als Pimarsäuren bezeichneten Harzsäuren behandelt man Galipot in der Kälte wiederholt mit Alkohol von 70 Proz., um den größten Teil der amorphen Pininsäure und des Terpentinöls zu entfernen, trägt dann die abgepreßte und gepulverte Masse rasch in Alkohol von 85 Proz., der auf 60° erwärmt ist, und kühlt die filtrierte Lösung ab. Die ausgeschiedene Säure wird in erwärmter Natronlauge von 3 Proz. gelöst, das erhaltene Natriumsalz aus heißem Wasser umkristallisiert und schließlich mit Salzsäure zerlegt. Die freie Säure ist endlich wiederholt aus Eisessig umzukristallisieren. Zunächst scheidet sich hierbei Rechts-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, aus, während Links-Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, in den Mutterlaugen verbleibt. Beide Säuren können auch durch die verschiedene Löslichkeit in heißem Ammoniak getrennt werden. Hieraus scheidet sich das schwer lösliche Ammoniumsalz der Rechts-Pimarsäure in Nadeln ab, während das der Links-Pimarsäure gelöst bleibt. Die Abietinsäure bildet mit Ammoniak eine nicht kristallisierende, gelatinöse Masse (A. Vesterberg).

Rechts-Pimarsäure bildet farblose, bei 210 bis 211° schmelzende rhombische Kristalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in heißem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proz. löst sie sich bei 15° (1 : 26) zu einer rechtsdrehenden: $[\alpha]_D = +72,5°$, Flüssigkeit. Im Vakuum ist sie fast unzersetzt destillierbar. Mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt, geht sie in Colophenhydrür: $C^{20}H^{34}$, über.

Links-Pimarsäure bildet farblose, rhombische, bei 140 bis 150° schmelzende Kristalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Ammoniak sind. In Alkohol von 98 Proz. löst sie sich bei 15° (1 : 10,8) zu einer linksdrehenden: $[\alpha]_D = -272°$, Flüssigkeit.

Durch Umschmelzen mit Wasser und Kolieren wird das Galipot in das sogenannte Burgunder Harz oder das Burgunder Pech, *Resina pini burgundica*, übergeführt, welches im wesentlichen in seinen Eigenschaften

dem aus dem gemeinen Fichtenharz dargestellten weißen Pech entspricht. Ein dem Burgunder Pech sehr ähnliches Produkt wird als gekochter Terpentin, *Terebinthina cocta,* in den Handel gebracht. Letzterer verbleibt als Rückstand bei der Terpentinölgewinnung durch Destillation von Terpentin mit Wasser.

Siebenbürgisches Fichtenharz von *Picea vulgaris* enthält 52 Proz. Harzsäuren: amorphe Picipimarsäure: $C^{12}H^{20}O^{2}$, kristallinische, bei 145° schmelzende Piceapimarsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, und amorphe α- und β-Picipimarolsäure: $C^{18}H^{28}O^{2}$; 30 Proz. ätherisches Öl und 15 Proz. Resen: $C^{19}H^{30}O$ (Tschirch, Koch).

Das Harz von *Pinus palustris* enthält etwa 65 Proz. Harzsäuren: pulverförmige Palabieninsäure: $C^{19}H^{20}O^{2}$, kristallisierte, bei 154° schmelzende Palabietinsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, und amorphe α- und β-Palabietinolsäure: $C^{16}H^{24}O^{2}$; 20 bis 22 Proz. ätherisches Öl und 10 Proz. Resen. Der durch trockene Destillation des Harzes von *P. palustris* gewonnene Teer enthält Reten: $C^{18}H^{18}$ (s. S. 1256) (Tschirch, Koritschoner).

Das Russische weiße Pech, vermutlich von *Abies sibirica* stammend, enthält 50 bis 58 Proz. Harzsäuren: kristallisierte, bei 154° schmelzende Beljiabietinsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, amorphe Beljiabieninsäure: $C^{13}H^{20}O^{2}$, und amorphe α- und β-Beljiabietinolsäure: $C^{16}H^{24}O^{2}$; 20 bis 30 Proz. ätherisches Öl und 15 bis 18 Proz. Resen: $C^{31}H^{36}O$ (Tschirch, Koritschoner).

Das Finnländische Fichtenharz von *Pinus silvestris* enthält 1,5 Proz. Silveolsäure: $C^{14}H^{20}O^{2}$, in quadratischen, bei 138° schmelzenden Blättchen kristallisierend; 58 bis 60 Proz. amorphe α-Silvinolsäure: $C^{15}H^{26}O^{2}$, und β-Silvinolsäure: $C^{14}H^{24}O^{2}$; 15 Proz. ätherisches Öl und 20 bis 21 Proz. amorphes Silvoresen (Tschirch, Niederstadt).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des gemeinen Fichtenharzes und des Galipots, sowie die des daraus dargestellten weißen und Burgunder Pechs, ergibt sich durch das Äußere, die helle Farbe und die möglichst vollständige Löslichkeit in erwärmtem Alkohol. Die frische Bruchfläche desselben zeige keine Wassertröpfchen. Der Gehalt an Wasser betrage weniger als 10 Proz. Zur Bestimmung desselben trockne man eine gewogene Menge einer zerkleinerten Durchschnittsprobe bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure oder über Chlorcalcium bis zum konstanten Gewicht. Bei 100° verliert das Harz außer Wasser auch Terpentinöl.

Das Fichtenharz usw. dient als Zusatz zu Pflastern, Seifen und Ceraten, sowie zum Pichen der Bierfässer.

Colophonium.

Geigenharz, *Resina Colophonium, Colophonium.*

Als Colophonium bezeichnet man das von Wasser und von ätherischem Öl durch längeres Erhitzen vollständig befreite Harz der verschiedenen Pinusarten. In großem Maßstabe geschieht die Gewinnung des Colophoniums in Amerika, wo der Terpentin, meist von *Pinus palustris*, behufs Darstellung von Terpentinöl (s. S. 1305) in kupfernen Blasen durch Dampfdestillation oder auch ohne Zusatz von Wasser so lange der direkten Destillation unterworfen wird, als noch Öl übergeht. Hierauf wird der wasserfreie, dünnflüssige, klare Destillationsrückstand aus den Blasen abgelassen, koliert, in Fässer gegossen und nach dem Erstarren direkt zum Versand gebracht.

Das Colophonium bildet je nach dem Grad der Erhitzung, welche bei seiner Darstellung zur Anwendung gelangte, eine durchsichtig blaßgelbe oder durchscheinend braungelbe, spröde, glasglänzende, fast geruch- und geschmack-

lose Masse von großmuscheligem Bruch. Sein spez. Gew. beträgt 1,07 bis 1,08. Gegen 80° erweicht es; bei 90 bis 100°, bisweilen auch erst bei 120 bis 130° schmilzt dasselbe. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Chloroform. Die Lösungen zeigen schwache Fluoreszenz. In Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff und Benzin löst es sich nur teilweise. Die Lösung des Colophoniums in absolutem Alkohol besitzt neutrale Reaktion; erst nach der Verdünnung mit Wasser tritt saure Reaktion ein. Von Kali- und Natronlauge wird es gelöst unter Bildung von Harzseifen. Mit Fetten, Bleipflaster und Wachs läßt es sich zusammenschmelzen.

Das Colophonium besteht fast vollständig aus einer amorphen Masse, welche vielleicht als das Anhydrid der Abietinsäure[1]) (s. unten), vielleicht auch nur als amorphe Abietinsäure aufzufassen ist. Wird das Colophonium im zerkleinerten Zustande mit Alkohol von 70 Proz. übergossen, so verwandelt es sich allmählich in ein sandiges Kristallpulver von Abietinsäure (s. unten). Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Colophonium zu Isophtalsäure (s. S. 1164), Trimellithsäure (s. S. 1165), Terebinsäure (s. S. 575) und anderen Produkten, durch Chromsäure zu Essigsäure und wenig Trimellithsäure oxydiert. Kaliumpermanganat oxydiert in alkalischer Lösung das Colophonium zu Kohlensäureanhydrid, Essigsäure und Ameisensäure. Bei der trockenen Destillation des Colophoniums bilden sich zahlreiche, zum Teil gasförmige, zum Teil flüssige Produkte[2]).

Die flüchtigsten Anteile des flüssigen Colophoniumdestillationsprodukts finden als **Harzessenz** oder **Harzspiritus**, die über 300° siedenden, dickflüssigen, durch eine stark blaue Fluoreszenz ausgezeichneten Öle als **Harzöl** technische Verwendung. Die Harzessenz besteht nach Kelbe, Tilden, Armstrong, Rénard u. a. im wesentlichen aus einem Gemisch von Kohlenwasserstoffen aus der Reihe der Paraffine [z. B. C^5H^{12} (35 bis 38°), C^6H^{14} (64 bis 66°), C^7H^{16} (95 bis 96°)], der Olefine [z. B. C^5H^{10} (35 bis 40°), C^6H^{12} (67 bis 70°), C^7H^{14} (98 bis 100°)]; der aromatischen Verbindungen (z. B. Toluol, Isoxylol, Cumol, Meta-Isocymol, Hexahydrotoluol, Hexahydroxylol, Hexahydrocumol usw.) und der Terpene $C^{10}H^{16}$ (Pinen, Dipenten) mit Isobutylaldehyd, Valeraldehyd und anderen sauerstoffhaltigen, nur unvollkommen bekannten Verbindungen (Colophonon, Colophonin, Retinol, Resineïn usw.). Das raffinierte Harzöl scheint nur aus einem Gemenge flüssiger und vielleicht zum Teil auch fester gesättigter und ungesättigter Kohlen-

---

[1]) Nach Fahrion besteht das amerikanische Colophonium im wesentlichen aus amorpher Sylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, nach Tschirch und Studer aus 30 Proz. α-Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ (Schmelzp. 155°), 22 Proz. β-Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ (Schmelzp. 158°), 31,6 Proz. γ-Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ (Schmelzp. 153 bis 154°), 5 bis 6 Proz. Resen und 0,4 bis 0,7 Proz. ätherischem Öl. α-, β-, γ-Abietinsäure unterscheiden sich in der Löslichkeit in Ammoniumcarbonat-, Natriumcarbonat- und Natriumhydroxydlösung.

[2]) Bei der trockenen Destillation von 10 000 kg amerikanischen Colophoniums wurden erhalten 2 Proz. saures wässeriges Destillat, Essigsäure, Propionsäure, Isobuttersäure, Valeriansäure und andere Fettsäuren enthaltend; 5 Proz. rohe Harzessenz vom spez. Gew. bis 0,940; 10 Proz. Leichtöl vom spez. Gew. bis 0,960; 60 Proz. Rohöl vom spez. Gew. 0,960 bis 0,990; 5 Proz. Brandöl vom spez. Gew. 0,990 bis 1,0; 2,5 Proz. Koks und 14 Proz. gasförmige Stoffe.

Das Rohöl vom spez. Gew. 0,96 bis 0,99 lieferte bei der Rektifikation 60 Proz. Mittelöl vom spez. Gew. 0,950 bis 0,980. Letzteres gab an Natronlauge etwa 12 Proz. saure Bestandteile ab. Das auf diese Weise raffinierte Harzöl enthielt 63 Proz. ungesättigter, in Schwefelsäure löslicher Kohlenwasserstoffe und 37 Proz. gesättigter, in Schwefelsäure unlöslicher Kohlenwasserstoffe (W. Schultze).

wasserstoffe (s. unten) zu bestehen.. Die als Meta-Naphtalin und Resisteren bezeichneten Bestandteile des Harzöls dürften kaum einheitliche Verbindungen sein. Bei der Destillation mit Schwefel liefert das Harzöl Reten: $C^{18}H^{18}$ (s. S. 1256) und eine in weißen, bei 226° schmelzenden Blättchen kristallisierende Verbindung $C^{18}H^{16}S$. Letztere löst sich in einem Gemisch von rauchender und konzentrierter Schwefelsäure mit indigoblauer Farbe (W. Schultze). Das rohe Destillationsprodukt des Colophoniums enthält außer obigen Stoffen bis zu 25 Proz. Abietinsäure.

Bei der Destillation mit Ätzkalk liefert das Colophonium, außer gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Aceton, Amylen und eine bei 95° siedende Verbindung $C^5H^{10}O$. Mit Zinkstaub destilliert, liefert das Colophonium und die Abietinsäure Toluol, Naphtalin, Methyl-Äthylbenzol, Methylnaphtalin, Methylanthracen usw. Wird das Colophonium im Vakuum (bei 30 mm Druck) destilliert, so entstehen als Hauptprodukte Colophen: $C^{20}H^{30}$, und Isosylvinsäureanhydrid: $C^{40}H^{58}O^3$. Letzteres siedet bei 248 bis 250° und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer spröden, mikrokristallinischen Masse. Durch Kalilauge wird dasselbe in die bei 60,5 bis 62,5° schmelzende Isosylvinsäure: $C^{20}H^{30}O^2$, übergeführt (Bischoff, Nestvogel).

Bei der Destillation mit Schwefel liefert das Colophonium Reten: $C^{18}H^{18}$ (s. S. 1256).

Das Colophonium findet ausgedehnte Verwendung. Es dient zur Herstellung von Pflastern, Salben, Firnissen, Kitten, Harzseifen, Harzessenz, Harzöl usw., sowie zum Auspichen der Bierfässer. Beim Löten der Metalle dient es als Reduktionsmittel.

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Colophoniums gibt sich durch die helle Farbe, die Durchsichtigkeit und die vollständige Löslichkeit in warmem Alkohol zu erkennen. Die Säurezahl (s. S. 682) schwankt zwischen 150 und 180.

Zur Ermittelung der Säurezahl löst man 1 g fein gepulvertes Colophonium bei gewöhnlicher Temperatur in 25 ccm alkoholischer $^1/_2$-Normal-Kalilauge und titriert nach erfolgter Auflösung sofort den Alkaliüberschuß, nach Zusatz von 1 ccm Phenolphtaleïnlösung mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure zurück.

Abietinsäure: $C^{19}H^{28}O^2$ [1]) (Abietsäure, früher auch Sylvinsäure genannt). Zur Darstellung der mit obigen Namen bezeichneten Säure übergießt man zerkleinertes Colophonium mit Alkohol von 70 Proz., gießt nach zwei Tagen die Flüssigkeit von dem Rückstande ab, wäscht letzteren zwei- bis dreimal mit schwachem Weingeist nach und löst alsdann die abgepreßte kristallinische Masse in möglichst wenig Eisessig. Die allmählich ausgeschiedenen harten Krusten sind hierauf in heißem Alkohol zu lösen, die Lösung mit etwas Wasser zu versetzen und umzurühren, worauf sie alsbald zu einem Brei feiner Kristallschuppen erstarrt. Auch beim Einleiten von Chlorwasserstoff in alkoholische Colophoniumlösung scheidet sich Abietinsäure aus. Die Abietinsäure bildet eine weiße, lockere, aus feinen, monoklinen Kristallblättchen bestehende Masse, welche bei langsamem Erhitzen bei 153 bis 154° schmelzen. Natriumamalgam führt in alkoholischer Lösung die Abietinsäure in Hydroabietinsäure über, welche in fettglänzenden Blättchen kristallisiert. Wird die Abietinsäure in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganatlösung (1 Tl. Abietinsäure, 1 Tl. $KMnO^4$) oxydiert, so wird eine Ketonsäure $C^{10}H^{16}O^3$ als ein weißes, kreideartiges, bei 123° schmelzendes

---

[1]) Nach Mach; nach Perrenoud: $C^{40}H^{54}O^4$; nach Liebermann identisch mit Pimarsäure: $C^{20}H^{32}O^2$; nach Maly: $C^{44}H^{64}O^5$; nach Fahrion und nach Levy: $C^{20}H^{30}O^2$, s. auch S. 1422.

Pulver gebildet (Mach). Bei der Oxydation in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit $KMnO^4$ entsteht eine zweibasische, aus heißem Wasser kristallisierende Säure $C^{16}H^{24}O^4$ (Schmelzp. 111 bis 113°) und eine amorphe, bei 188° schmelzende, einbasische Säure $C^{16}H^{24}O^3$ (Endemann). Die Abietinsäure ist eine einbasische Säure. Die Alkalisalze derselben (durch Neutralisation der alkoholischen Lösung mit ätzenden Alkalien darstellbar) bilden kristallinische, in Wasser lösliche Massen, die übrigen Salze (durch Umsetzung darstellbar) amorphe, in Wasser unlösliche Verbindungen. Das Ammoniumsalz bildet eine nicht kristallisierende, gelatinöse Masse.

Durch Destillation des Abietinsäurechlorids im Vakuum wird Abietin, nach Levy $C^{19}H^{28}$, gebildet, ein Kohlenwasserstoff, welcher sich auch im Harzöl findet: Colophen (s. S. 1425). Wird Abietinsäure mit $^1/_3$ ihres Gewichtes Schwefel destilliert, so wird, neben anderen Produkten, Reten: $C^{18}H^{18}$ (s. S. 1256), gebildet. Die Abietinsäure ist daher als Dekahydroretencarbonsäure bezeichnet worden.

Die Abietinsäure zeigt in ihren Reaktionen Ähnlichkeit mit dem Cholesterin (s. S. 739).

Abietinsaures Kupfer, *Cuprum abietinicum*, ist arzneilich und technisch (gelöst in Petroleum, zum Imprägnieren von Holz) empfohlen. Zur Darstellung desselben verseift man Colophonium mit Sodalösung und gießt die Lösung der auf diese Weise erhaltenen Harzseife in verdünnte Kupfersulfatlösung. Nach dem Auswaschen und Trocknen kann der hierdurch erhaltene Niederschlag durch Umkristallisieren aus Äther in glänzende, grüne Blättchen verwandelt werden. Das abietinsaure Kupfer löst sich mit schön grüner Farbe in fetten Ölen und in Kohlenwasserstoffen.

Benzoe.

Benzoe, Resina Benzoe.

Die Benzoe ist ein Harz, welches in Siam, Java, Sumatra und Borneo teils durch freiwilliges Ausfließen, teils durch Einschneiden der Rinde von *Styrax Benzoin*, einer baumartigen Styracee, als pathologisches Produkt gewonnen wird. Die äußere Beschaffenheit der Benzoe ist bei den verschiedenen Handelssorten eine sehr verschiedene. Dieselbe besteht meist aus einer graubraunen, porösen, leicht zerreiblichen, vanilleartig riechenden Masse, in welcher häufig heller gefärbte, unregelmäßige Körner von $^1/_2$ bis 2 cm Durchmesser und milchweißem Bruch (Mandeln) eingebettet sind. Die Benzoe besitzt einen balsamischen Geschmack. Beim Erhitzen schmilzt sie (gegen 100°) und entwickelt Dämpfe von Benzoesäure (s. S. 1145). Kochendes Wasser entzieht ihr einen Teil der darin enthaltenen Benzoesäure. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich bis auf eine geringe Menge von Unreinigkeiten zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit auf, die durch Wasserzusatz milchig getrübt wird.

Auch in Äther ist die Benzoe meist, bis auf die mechanischen Verunreinigungen, löslich. Petroleumäther löst dieselbe nur zum Teil. Beim Erwärmen mit der 10fachen Menge Schwefelkohlenstoff erweicht die Benzoe; beim Erkalten der farblosen Flüssigkeit scheidet sich allmählich Benzoesäure aus.

Die Siam-Benzoe, welche nach der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* offizinell ist, enthält freie Benzoesäure in wechselnden Mengen, dagegen keine Zimtsäure (weder frei, noch gebunden); 0,15 Proz. Vanillin und 0,3 Proz. einer angenehm aromatisch riechenden, neutralen Flüssigkeit, welche ein Benzoesäureäther zu sein scheint. Die Hauptmenge der Siam-Benzoe

setzt sich aus einem Gemisch von Benzoesäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O . OC^7H^5O$, und Benzoesäure-Siaresinotannoläther: $C^{12}H^{13}O^2 . OC^7H^5O$, zusammen (F. Lüdy).

Das Benzoresinol: $C^{16}H^{26}O^2$, kristallisiert aus Aceton in weißen, bei 272⁰ schmelzenden Nadeln, welche sich in konzentrierter Schwefelsäure mit carminroter Farbe lösen. Das Siaresinotannol: $C^{12}H^{14}O^3$, ist ein braunes, amorphes, in konzentrierter Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe lösliches Pulver. Diese beiden Harzalkohole stehen in der Siam-Benzoe im Verhältnis von 8,3 : 91,7. Dieselben können in konzentrierter alkoholischer Lösung durch starke alkoholische Kalilauge, die nur das Siaresinotannol als Kaliumsalz fällt, getrennt werden. Das Benzoresinolkalium: $C^{16}H^{25}KO^2$, welches schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist, ist kristallisierbar (F. Lüdy).

Die Sumatra-Benzoe enthält freie Benzoesäure und freie Zimtsäure, Spuren von Benzaldehyd und Benzol (nach Lüdy), etwa 1 Proz. Vanillin, etwa 1 Proz. Zimtsäure-Phenylpropyläther (s. S. 1124), etwa 2,3 Proz. Styracin (s. S. 1213) und Zimtsäure-Benzyläther (s. S. 1213). Der Hauptbestandteil der Sumatra-Benzoe setzt sich aus einem Gemisch von wenig Zimtsäure-Benzoresinoläther: $C^{16}H^{25}O . OC^9H^7O$, und viel Zimtsäure-Resinotannoläther: $C^{18}H^{19}O^3 . OC^9H^7O$, zusammen. Das Benzoresinol der Siam- und Sumatra-Benzoe ist identisch. Das Resinotannol der Sumatra-Benzoe ist dem Siaresinotannol der Siam-Benzoe sehr ähnlich (F. Lüdy).

Die Penang-Benzoe, welche selten im Handel ist, ähnelt der Sumatra-Benzoe; sie enthält Benzoesäure und Zimtsäure. Die Palembang-Benzoe enthält keine Zimtsäure, wohl aber Benzoesäure in sehr reichlicher Menge (s. S. 1145).

Bei der trockenen Destillation liefert die Benzoe neben anderen Produkten Benzoesäure und Styrol, bei der Destillation mit Zinkstaub besonders Toluol. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Benzoe mit schön roter Farbe.

Die Benzoe dient zum Räuchern, sowie zur Darstellung von Benzoesäure (s. S. 1145) und von Benzoetinktur (1 Tl. Benzoe, 5 Tle. Alkohol von 90 bis 91 Proz.).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der Benzoe ergibt sich durch das Äußere, den Geruch und die möglichst vollständige Löslichkeit in Alkohol: das Ungelöste betrage höchstens 5 Proz. Der Gehalt an Benzoesäure betrage nicht weniger als 10 Proz. Zur Ermittelung des Benzoesäuregehalts bestimme man die Ausbeute, welche eine Durchschnittsprobe von 20 bis 30 g an *Acidum benzoïcum crystallisatum* (s. S. 1146) liefert. Die gewonnene Benzoesäure sei frei von Zimtsäure (s. S. 1151). Der Gehalt an Zimtsäure läßt sich in der Benzoe meist auch in der Weise erkennen, daß man etwa 1 g derselben, im feingepulverten Zustande, mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 100) erwärmt: Geruch nach Benzaldehyd.

Die Säurezahl der Siam-Benzoe (s. S. 682 und 1407) beträgt 140 bis 170, die Verseifungszahl (s. S. 1415) 220 bis 240. Die Menge der Aschenbestandteile ist in den guten Benzoesorten nur eine sehr geringe: höchstens 2 Proz.

Palmen-Drachenblut, *Sanguis draconis*, ist das aus den Früchten von *Calamus Draco* oder *Daemonorops Draco* freiwillig austretende Harz. Es bildet eine braunrote, meist in Stangen geformte, spröde Masse mit schön rotem Bruch, welche in Alkohol, Benzol, Chloroform und ätzenden Alkalien löslich ist. Dasselbe enthält nach K. Dieterich 2,5 Proz. eines weißen Harzes, Dracoalban: $C^{20}H^{40}O^4$; 13,6 Proz. eines gelben Harzes, Draco-

resen: $C^{26}H^{44}O^{2}$; 56,9 Proz. eines roten Harzes, 18,4 Proz. pflanzliche Rückstände, 8,3 Proz. Aschenbestandteile, sowie geringe Mengen eines in Äther unlöslichen Harzes und von Phlobaphenen. Das rote Harz besteht aus einem Gemisch von Benzoesäure-Dracoresitannoläther: $C^6H^5-CO.OC^8H^9O$, und Benzoylessigsäure-Dracoresitannoläther: $C^6H^5.CO.CH^2-CO.OC^8H^9O$. Das Dracoresitannol: $C^8H^9O.OH$, ist ein gelbbraunes, amorphes Pulver. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Drachenblut unter anderem Phloroglucin, Benzoesäure, Para-Oxybenzoesäure, Protocatechusäure und Oxalsäure (Hlasiwetz, Barth). Obschon das Drachenblut beim Erhitzen Benzoesäure abgibt, so scheint dieselbe doch nicht im freien Zustande darin enthalten zu sein. Bei der trockenen Destillation liefert es Toluol, Styrol, Benzoesäure und andere Stoffe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub entstehen Styrol, Toluol, Äthylbenzol und die Verbindungen $C^{11}H^{16}O$ (Siedep. 214°), $C^{13}H^{20}O$ (Siedep. 258°), $C^{16}H^{20}O^{3}$ (Siedep. 238°).

Das Drachenblut dient zum Färben von Harzfirnissen.

Das socotrinische Drachenblut von *Dracaena Cinnabari* ist nur äußerlich dem Palmen-Drachenblut ähnlich. Dasselbe enthält weder Benzoesäure-, noch Zimtsäureäther, dagegen ein Harz der Formel $C^{18}H^{18}O^{4}$ (Lojander). Dracoalban ist darin ebensowenig enthalten, wie in dem canarischen Drachenblut von *Dracaena Draco.*

Gelbes Acaroidharz, Botanybayharz, Xanthorrhoeaharz, das Harz der Rinde von *Xanthorrhoea hastilis*, einer in Neu-Holland heimischen Liliacee, ist eine gelbe, zerreibliche, bestäubte Masse von balsamischem Geruch. Es löst sich in Alkohol, Äther und in ätzenden Alkalien; letztere Lösung enthält benzoesaures und zimtsaures Salz. Bei der trockenen Destillation liefert es Benzol, Phenol, Styrol, Benzoesäure und Zimtsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat Para-Oxybenzoesäure und Protocatechusäure. Salpetersäure erzeugt daraus große Mengen von Pikrinsäure. Durch Auskochen mit Wasser können dem Acaroidharz etwa 10 Proz. Para-Cumarsäure, 1 Proz. Zimtsäure und Benzoesäure, sowie ein dem Vanillin ähnlicher Stoff und Para-Oxybenzaldehyd entzogen werden (M. Bamberger). Nach Hildebrand besteht die Hauptmasse des gelben Acaroidharzes aus Para-Cumarsäure-Xanthoresitannoläther. Das Xanthoresitannol: $C^{43}H^{45}O^{9}.OH$ ist eine amorphe, in Äther unlösliche Verbindung. Das Acaroidharz enthält ferner Styracin und andere Zimtsäureäther.

Das rote Acaroidharz von *Xanthorrhoea australis* und anderen Xanthorrhoeaarten kommt in kleinen, rotbraunen, stark bestäubten Stücken mit glänzendem Bruch im Handel vor. Dasselbe enthält 1 Proz. freie und 2 Proz. gebundene Para-Cumarsäure und 0,6 Proz. Para-Oxybenzaldehyd. Den Hauptbestandteil (85 Proz.) des Harzes macht der Para-Cumarsäure-Erythroresitannoläther aus. Das Erythroresitannol: $C^{40}H^{39}O^{9}.OH$, ist ein braunes, in Äther lösliches Pulver. Zimtsäure und deren Äther sind nicht in dem roten Acaroidharze enthalten (Hildebrand).

Guajakharz, *Resina Guajaci,* wird in Westindien durch Ausschmelzen oder Auskochen des Kernholzes von *Guajacum officinale*, welches etwa 25 Proz. davon enthält, gewonnen. Es bildet dunkelgrüne bis braunschwarze, haselnuß- bis walnußgroße, spröde Massen mit muscheligem, glänzendem Bruch. Es besitzt einen schwachen, etwas an Benzoe erinnernden Geruch und einen scharfen, kratzenden Geschmack. In Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und in ätzenden Alkalien ist es löslich. Die alkoholische Lösung reagiert schwach sauer. Durch oxydierende Agentien, z. B. Eisenchlorid, salpetrige Säure, Ozon, Chlor, Chromsäure, färbt sich das Guajakharzpulver und seine

alkoholische Lösung intensiv blau. Das Guajakharz enthält nach Hadelich und nach Lücker 70,3 Proz. Guajakonsäure, welche sich nach Richter durch Benzol in die in kleinen, bei 127° schmelzenden Rhomboedern kristallisierende β-Guajakonsäure: $C^{21}H^{26}O^5$, und in amorphe α-Guajakonsäure: $C^{22}H^{26}O^6$, zerlegen läßt; 10,5 Proz. kristallisierbarer, bei 78° schmelzender Guajakharzsäure: $C^{20}H^{24}O^4$; 9,8 Proz. amorphen Guajak-Betaharzes: $C^{21}H^{22}O^7$ (Guajacinsäure); 3,7 Proz. Gummi, sowie geringe Mengen von wenig charakterisierten Körpern, wie Guajakgelb: $C^{20}H^{20}O^7$, Guajak- oder Guajacylsäure, Guajaköl, und Aschenbestandteilen. Von obigen Bestandteilen wird nur die α-Guajakonsäure durch oxydierende Agentien blau gefärbt. Das hierbei gebildete Guajakblau: $C^{22}H^{24}O^9$, ist ein blaues, amorphes, leicht zersetzbares Pulver. Bei der trockenen Destillation liefert das Guajakharz Guajakol, Kreosol, Guajol: C^5H^6O [eine bei 116° siedende, nach Bittermandelöl riechende, aus dem Aldehyd der Methylcrotonsäure (s. S. 748) bestehende Flüssigkeit — Herzig, Richter —], und Pyroguajacin: $C^{18}H^{18}O^3$ oder $C^{19}H^{22}O^3$, vom Schmelzp. 183°, sowie eine in weißen, bei 107° schmelzenden Nadeln kristallisierende Verbindung $C^{19}H^{18}O^3(OH)^2$ (Wieser, Richter). Das Pyroguajacin bildet irisierende, geruchlose, bei 180° schmelzende Blättchen, welche durch Eisenchlorid grün, durch Schwefelsäure allmählich blau gefärbt werden. Ähnliche Zersetzungsprodukte treten auch auf, wenn die Guajakonsäure der trockenen Destillation unterworfen wird. Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Guajakharz flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure und andere Stoffe gebildet. Mit Zinkstaub erhitzt, liefert das Guajakharz nach Bötsch Kreosol, Toluol, Xylol, Pseudocumol und Guajen: $C^{12}H^{12}$ (fluoreszierende Blättchen, Schmelzp. 97 bis 98°).

Das Guajakharz findet beschränkte arzneiliche Anwendung. In alkoholischer Lösung bildet es im Verein mit Kupfersulfat ein sehr empfindliches Reagens auf Blausäure (s. S. 784).

Mastix, *Resina Mastiche,* wird auf der Insel Chios durch Einschneiden der Rinde von *Pistacia lentiscus* gewonnen. Es bildet rundliche, meist erbsengroße, gelbliche, außen bestaubte, durchsichtige, spröde Körner, welche beim Kauen erweichen. Beim Erwärmen entwickelt das Mastix einen angenehm balsamischen Geruch. In Alkohol ist es nur teilweise, in siedendem Aceton, Äther, Essigäther, Chloroform und in Benzol dagegen vollständig löslich. Es enthält 2 Proz. eines rechtsdrehenden ätherischen Öls von 0,858 spez. Gew. bei 15° (im wesentlichen aus einem bei 155 bis 160° siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, Rechts-Pinen, bestehend), 80 bis 90 Proz. eines sauren, in kaltem Alkohol löslichen Harzes (Mastixsäure: $C^{20}H^{32}O^2$) und 10 bis 20 Proz. indifferenten, in kochendem Alkohol löslichen Masticins: $C^{20}H^{32}O$ (Johnston). Nach Tschirch und Reutter enthält das Mastix 4 Proz. amorphe α- und β-Masticinsäure: $C^{23}H^{36}O^4$, 0,5 Proz. kristallisierbare, bei 201° schmelzende Masticolsäure: $C^{23}H^{36}O^4$, 33 Proz. amorphe α- und β-Masticonsäure: $C^{32}H^{48}O^4$, und 50 Proz. α- und β-Masticoresen: $C^{35}H^{56}O^4$. Das Mastix dient zum Räuchern, zur Herstellung von Firnis, von Lack, von Kitt usw.

Ladanum, *Ladanum,* ist ein aus *Cistus creticus*, einem in Südeuropa, Creta, Cypern und im Orient einheimischen Strauch fließendes, ambraartig riechendes Harz. Dasselbe liefert bei der Destillation mit Wasserdämpfen 0,9 Proz. eines goldgelben ätherischen Öls von kräftigem Ambrageruch, welches in der Kälte ein kristallinisches Stearopten abscheidet: spez. Gew. 1,011 bei 15° (Schimmel & Co.).

Sandarak, *Sandaraca, Resina Sandaraca,* fließt freiwillig oder infolge von Einschnitten aus dem Stamm von *Callitris quadrivalvis*, einer in Algier

wachsenden Cupressinee. Der Sandarak bildet tropfenförmige, länglichrunde, gelbliche, weiß bestaubte, durchscheinende Körner mit glasglänzendem Bruch. Beim Kauen erweicht er nicht. Erhitzt, verbreitet er einen angenehmen Geruch. In kaltem Alkohol ist er nur zum Teil, in heißem Alkohol und in Terpentinöl vollständig löslich. Der Sandarak enthält geringe Mengen eines Rechts-Pinen und Dipenten enthaltenden ätherischen Öls und eines in Wasser löslichen Bitterstoffs. Von den sonstigen Bestandteilen ist sicher nur eine in Nadeln vom Schmelzp. 171° kristallisierende, optisch inaktive Pimarsäure: $C^{20}H^{30}O^{2}$, nachgewiesen (Henry). Die von Tschirch, Balzer und Wolff als Sandarakolsäure: $C^{45}H^{66}O^{7}$, Callitrolsäure: $C^{62}H^{80}O^{8}$, Sandaracinsäure: $C^{22}H^{34}O^{3}$, Sandaracinolsäure: $C^{24}H^{36}O^{3}$, bezeichneten optisch inaktiven Verbindungen bedürfen noch der weiteren Bestätigung.

Der Sandarak dient zum Räuchern und zur Darstellung von Firnis.

Dammarharz, *Resina Dammarae*, ist das Harz von *Shorea Wisneri*, einer auf den Molukken einheimischen Dipterocarpee. Dasselbe bildet rundliche, mehrere Centimeter große, farblose oder gelbliche, durchsichtige, leicht zerreibliche Massen mit muscheligem, glasglänzendem Bruch. Es ist härter als Colophonium, weicher jedoch als Copal. In kaltem Alkohol und in Äther ist es nur teilweise löslich; von Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Terpentinöl wird es dagegen gelöst. Die Angaben über die Bestandteile des Dammarharzes lauten sehr widersprechend. Nach Dulk enthält dasselbe Spuren von ätherischem Öl, etwa 80 Proz. eines sauren, nur sehr unvollkommen studierten Harzes (Dammarylsäure) und etwa 20 Proz. eines indifferenten Harzes $(C^{10}H^{16})^{n}$. Nach Graf enthält das Dammarharz 1 Proz. einer einbasischen Säure: $C^{18}H^{32}O^{3}$, als gelbliches, geruchloses, in Alkohol, Äther und Chloroform lösliches Pulver, welches nicht ohne Zersetzung schmilzt, 60 Proz. eines bei 61° schmelzenden, in Alkohol löslichen Harzes, ohne sauren Charakter: $C^{20}H^{42}O^{2}$, und 40 Proz. eines in Alkohol unlöslichen, bei 144 bis 145° schmelzenden Harzes. Glimmann fand im Dammarharze 23 Proz. kristallinischer Dammarolsäure: $C^{54}H^{77}O^{3}(OH)(CO.OH)^{2}$, 40 Proz. alkohollöslichen α-Dammar-Resens: $C^{22}H^{34}O^{2}$, und 22,5 Proz. alkoholunlöslichen β-Dammar-Resens: $C^{31}H^{52}O$. Das Dammarharz dient zur Darstellung von Lack.

Wird 1 Tl. fein gepulvertes Dammarharz mit 10 Tln. Ammoniakflüssigkeit unter zeitweiligem Umschütteln $^{1}/_{2}$ Stunde lang stehen gelassen, so werde das Filtrat beim Übersättigen mit Essigsäure nicht getrübt: Colophonium.

Copal. Als Copal bezeichnet man eine Anzahl von Harzen, deren Abstammung nur zum Teil bekannt ist. Dieselben kennzeichnen sich durch große Härte, hohen Schmelzpunkt und durch Widerstandsfähigkeit gegen die allgemeinen Lösungsmittel der Harze. Besonders sind es die an der Ost- und Westküste von Afrika und in Südamerika wachsenden Bäume der Gattung *Hymenaea, Trachylobium, Vouapa* und *Guiburtia,* Familie der Caesalpiniaceen, welche die größte Menge des Copals liefern (ostafrikanischer, westafrikanischer und südamerikanischer Copal). Auch das Harz der in Neu-Seeland und in Caledonien heimischen Conifere *Dammara australis* (Kowrie- oder Kouri-Copal), sowie das Harz der in Ostindien wachsenden Dipterocarpee *Valeria indica* (Manilla-Copal) wird als Copal in den Handel gebracht. Das Aussehen des Copals[1]), das spez. Gew. (1,05 bis 1,15), sowie das Verhalten

---

[1]) Hierüber sind die ausführlichen Lehrbücher der Pharmakognosie, besonders Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs, und Tschirch, Harze und Harzbehälter, zu befragen.

desselben gegen Lösungsmittel ist je nach der Sorte ein sehr verschiedenes. Einige Copalsorten lösen sich zum größten Teil in ätherischen Ölen, kochendem Alkohol, Aceton, Äther und Chloroform, andere quellen in diesen Lösungsmitteln nur auf und wieder andere werden kaum merklich davon angegriffen. Die Widerstandsfähigkeit der Copale gegen Lösungsmittel wird aufgehoben durch lange Aufbewahrung im gepulverten Zustande an der Luft oder durch längeres Schmelzen. In Epichlorhydrin und Dichlorhydrin, in erwärmter Kali- oder Natronlauge, sowie in alkoholischem Ammoniak sind die Copale löslich. Wässerige Chloralhydratlösung von 80 Proz. löst die echten Copale nicht auf.

Die Copale bestehen zum größten Teil aus hochmolekularen, meist amorphen Harzsäuren, die sich durch die Löslichkeitsverhältnisse in Ammoniumcarbonat-, Natriumcarbonat- und Ätznatronlösung unterscheiden, sowie kleinen Mengen von Resen, ätherischem Öl und Bitterstoff (siehe die Arbeiten von A. Tschirch und seinen Schülern im Archiv der Pharmazie 1896, 1901, 1902, 1907, 1910).

Der Copal dient zur Darstellung von Firnissen und Lacken, sowie in besonders schönen, durchsichtigen harten Stücken zur Herstellung von Schmuckgegenständen, Schnitzereien usw. Von dem Bernstein unterscheidet sich der Copal besonders dadurch, daß er bei der trockenen Destillation (Erhitzen in einem langen, engen Röhrchen) keine Bernsteinsäure liefert (s. Bernstein). Copal liefert hierbei, neben anderen Produkten, Isopren (s. S. 157), Pinen und Dipenten.

Animeharz, *Resina Anime*, wird durch Einschnitte aus dem Stamm von *Hymenaea Courbaril*, einer in Westindien und in Südamerika heimischen Caesalpiniacee, gewonnen. Es bildet unregelmäßige, blaßgelbe, leicht zerreibliche Stücke mit glasigem Bruch. Es riecht und schmeckt balsamisch. Es enthält 2,4 Proz. ätherischen Öls, 54 Proz. amorphen, in kaltem Alkohol löslichen Harzes und 42 Proz. kristallisierbaren, in kochendem Alkohol löslichen Harzes: $C^{20}H^{32}O$ (?). Das Animeharz dient zum Räuchern, bisweilen auch als Zusatz zu Firnissen (Paoli, Laurent).

Elemiharz, *Elemi*, *Gummi* s. *Resina Elemi*, ist der erhärtete Harzsaft von *Canarium commune* bzw. *C. luzonicum*, *Amyris Plumieri*, *Icica Icicariba* und anderer nicht näher bekannter, in Mexiko (Yukatan), Westindien, Südamerika und Manila heimischer Bäume aus der Familie der Burseraceen. Dasselbe bildet unregelmäßige, harte oder klebrige, etwas durchscheinende Massen von grünlich gelber oder gelber Farbe und von starkem, eigentümlichem Geruch. Es ist leicht schmelzbar und in kochendem Weingeist löslich. Bei der trockenen Destillation liefert es unter anderem Rechts-Phellandren.

Manila-Elemi, von *Canarium commune*, enthält nach Tschirch und Cremer 20 bis 25 Proz. Amyrin, 20 bis 25 Proz. ätherisches Öl, 0,8 bis 1 Proz. Bryoidin, 5 bis 6 Proz. kristallisierte Elemisäure: $C^{37}H^{56}O^{4}$, vom Schmelzp. 215°, 8 bis 10 Proz. amorphe Elemisäure und 30 bis 35 Proz. Resen.

Yukatan-Elemi, von *Amyris Plumieri*, enthält 10 bis 15 Proz. Amyrin, 8 bis 10 Proz. ätherisches Öl und 60 bis 70 Proz. Resen.

Afrikanisches Elemi (Kamerun-Elemi), von *Boswellia freriana*, enthält 20 bis 25 Proz. Amyrin, 15 bis 20 Proz. ätherisches Öl, 8 bis 10 Proz. amorphe Harzsäuren und 40 bis 45 Proz. Resen.

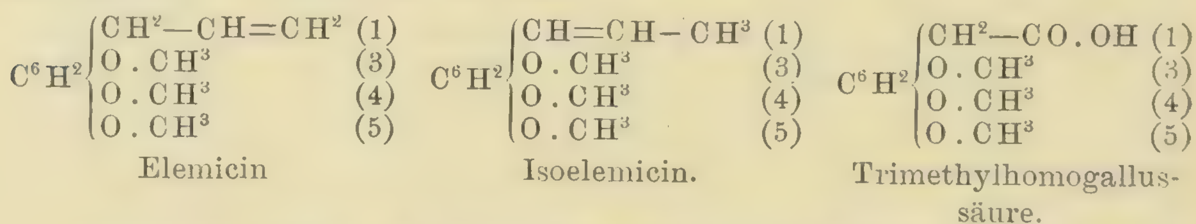
Brasilianisches Elemi (Protium-Elemi) enthält 30 Proz. Amyrin, 25 Proz. amorphe Harzsäuren, 40 Proz. Resen und sehr wenig ätherisches Öl und Bitterstoff.

Caricari-Elemi enthält 3 Proz. Amyrin, 3 Proz. ätherisches Öl, 37 Proz. amorphe Harzsäuren und 40 Proz. Resen.

Carana-Elemi, von *Protium Carana*, enthält 20 bis 25 Proz. Amyrin, 10 Proz. ätherisches Öl, 8 Proz. kristallisierbare, bei 215° schmelzende Carelemisäure: $C^{40}H^{56}O^{4}$, 12 Proz. amorphe Harzsäuren, 30 bis 35 Proz. Resen (Tschirch und Saal).

Colophonia-Elemi, von *Colophonia Mauritiana*, enthält 25 bis 30 Proz. Amyrin, 3 Proz. ätherisches Öl, 2 Proz. kristallisierbare, bei 215° schmelzende Colelemisäure: $C^{39}H^{56}O^{4}$, 20 Proz. amorphe Harzsäuren, 30 bis 35 Proz. Resen, sowie geringe Mengen von Bryoidin und Bitterstoff.

Das ätherische Öl, welches in einer Menge von 10 bis 30 Proz. in dem Elemi enthalten ist, hat ein spez. Gew. von 0,87 bis 0,91. Rechtsdrehend. Das Manila-Elemiöl enthält Rechts-Phellandren und Dipenten (Wallach) und andere Stoffe. In anderen Elemiölen soll Rechts- und Links-Limonen, Terpinen und Terpinolen vorkommen (Clover, Bacon). Aus den hochsiedenden Anteilen des Manila-Elemiöls isolierte Semmler neben geringen Mengen eines Sesquiterpenalkohols Elemicin: $C^{12}H^{16}O^{3}$, Allyltrimethoxybenzol, vom Siedep. 144 bis 147° (10 mm Druck). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht das Elemicin in Isoelemicin vom Siedep. 153 bis 156° (10 mm Druck) über. Ozon verwandelt Elemicin in Benzollösung in flüssigen Trimethylhomogallussäurealdehyd: $C^{11}H^{14}O^{4}$, und in Trimethylhomogallussäure: $C^{11}H^{14}O^{5}$ (Schmelzp. 119 bis 120°). Bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ liefern Elemicin und Isoelemicin Trimethylgallussäure: $C^{10}H^{12}O^{5}$ (s. S. 1196).



Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, welches meist in einer Menge von 20 bis 25 Proz. in dem Elemi vorkommt, bleibt beim Auflösen des Elemis in kaltem Alkohol als weißes, kristallinisches Pulver zurück. Dasselbe liefert bei der Liebermannschen Cholesterinreaktion (s. S. 739) eine rotviolette Färbung.

Nach Vesterberg besteht das Amyrin aus zwei isomeren, den Charakter einatomiger, dem Cholesterin nahestehender Alkohole tragenden Stoffen, die durch Umkristallisieren ihrer Acetylderivate aus Ligroin zu trennen sind. α-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, bildet lange, bei 181° schmelzende Nadeln, deren alkoholische Lösung rechtsdrehend ist. PCl^{5} führt dasselbe in α-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über; Prismen, bei 135° schmelzend. β-Amyrin: $C^{30}H^{49}.OH$, ist dem α-Amyrin sehr ähnlich, schmilzt aber bei 193 bis 194° und ist in Alkohol schwerer löslich. PCl^{5} führt es in das bei 175 bis 180° schmelzende, in langen Prismen kristallisierende β-Amyrilen: $C^{30}H^{48}$, über. Brom führt in CS^{2}-Lösung die Amyrine in Monobromsubstitutionsprodukte über, von denen die α-Verbindung kristallisierbar ist; Schmelzp. 177,5°.

Breïn: $C^{30}H^{48}(OH)^{2}$, ist in der Mutterlauge der Amyrinkristallisationen enthalten und kann aus dem Verdunstungsrückstande durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol gewonnen werden. Dasselbe bildet kleine, bei 216 bis 217° schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Alkohol, etwas leichter in heißem Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend. Dasselbe liefert bei der Liebermannschen Cholesterinreaktion (s. S. 739) nur eine blaßgelbe Färbung (Vesterberg).

Das Breïdin, welches nach Baup im Elemi vorkommen soll, ist bisher nicht wieder beobachtet. Auch der Bitterstoff, der in kleiner Menge im Elemi vorkommt, ist nicht näher bekannt.

Bryoidin: $C^{20}H^{38}O^{3}$ (nach Flückiger und Buri), $C^{21}H^{42}O^{3}$ (nach Tschirch und Cremer), wird dem Manila-Elemi durch Erwärmen mit Alkohol von 22 Proz. entzogen. Beim Verdunsten dieses Auszuges bei mäßiger Wärme scheidet es sich zunächst in moosartigen, feinen Kristallen aus, die beim Umkristallisieren aus siedendem Alkohol von 22 Proz. in glänzende, bei 135,5° schmelzende Blättchen übergehen. Dasselbe ist mit den Wasserdämpfen flüchtig. Es ist leicht löslich in Alkohol und in Äther. Durch trockenes Chlorwasserstoffgas wird es rot, blau, violettblau und endlich grün gefärbt.

Das Elemiharz dient zur Herstellung von Salben, Pflastern und Firnissen. Die Reinheit ergibt sich durch die äußere Beschaffenheit, die Löslichkeit in siedendem Alkohol, Äther, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff (bis auf geringe Pflanzenreste) und die möglichst vollständige Flüchtigkeit. Die Säurezahl (s. S. 682 und 1407) beträgt 17 bis 22,5.

Tacamahac, *Resina Tacamahaca,* wird aus verschiedenen Burseraceen, wie *Icica heptaphyllum*, *Calophyllum inophyllum* usw., gewonnen. Das Tacamahacharz bildet je nach der Abstammung ein weißes, gelbbraunes oder grünliches, dem Elemi ähnliches Harz (ostindisches), oder feste, durchscheinende, bräunliche Massen (amerikanisches). Ein Teil dieser Harze enthält beträchtliche Mengen von α- und β-Amyrin (s. S. 1432).

Tschirch und Saal fanden in einem als Tacamahaca-Elemi bezeichneten Tacamahac von den Philippinen 30 bis 35 Proz. α- und β-Amyrin, 2 Proz. eines gelben, angenehm riechenden, bei 170 bis 175° siedenden Öls, 2 Proz. prismatischer, bei 215° schmelzender Tacelemisäure: $C^{37}H^{56}O^{4}$, $\frac{1}{2}$ Proz. Bitterstoff, sowie amorphe Verbindungen von saurem und indifferentem Charakter.

Eine andere, als echter Tacamahac des Handels bezeichnete amorphe Tacamahacsorte, welche sich ebenso wie obige in Äther und Alkohol vollständig löste, enthielt 3 Proz. eines der Hauptmenge nach bei 170 bis 175° siedenden ätherischen Öls, 3 Proz. Gummi, 80 Proz. amorphe Resene, sowie geringe Mengen amorpher Harzsäuren und eines Bitterstoffs.

Lack, Gummilack, *Resina laccae.* Aus den jungen Zweigen von *Croton s. Aleurites laccifera,* und *Butea frondosa*, sowie von verschiedenen Ficus-, Zizyphus- und Mimosaarten Ostindiens wird durch den Stich der befruchteten Weibchen der Lackschildlaus (*Coccus lacca*) ein braunrotes Harz ausgeschieden, welches die Tiere und deren Eier umhüllt und infolgedessen die Oberfläche der Zweige als eine warzige Kruste umgibt. Die mit einer derartigen Harzkruste überzogenen Zweige kommen als Stocklack, *Lacca in baculis*, in den Handel. Der von den Zweigen abgeklopfte, etwa erbsengroße, unregelmäßige Stücke bildende, häufig durch Abwaschen mit verdünnter Lauge zum Teil von Farbstoff befreite Lack führt den Namen Körnerlack, *Lacca in granis*, der in Kuchen oder Broten geformte den Namen Klumpenlack, *Lacca in massis*. Der naturelle Lack, der Stocklack, enthält nach Benedickt, Ulzer, Farner u. a. etwa 70 bis 80 Proz. Harze, etwa 6 bis 10 Proz. eines karminartigen Farbstoffes (der jenen Farbstoff enthaltende Farbenlack, *Lackdye*, enthält nach R. Schmidt 10 bis 13 Proz. Laccainsäure: $C^{16}H^{12}O^{8}$, 16 bis 18 Proz. Kieselsäure, Tonerde, Kalk usw.), 4,5 bis 6 Proz. Wachs, welches zur Hälfte aus Ceryl- und Melissylalkohol, zur anderen Hälfte aus Fettsäureäther derselben besteht, 2 bis 5 Proz. Pflanzenleim, sowie wechselnde Mengen fremder Stoffe. Der vor dem Ausschlüpfen der jungen Schildläuse gesammelte Lack ist reicher an Farbstoff, als der nach dem Ausschlüpfen ge-

sammelte. Dieser Farbstoff kann dem Harz durch Ausziehen mit schwacher Sodalösung entzogen und aus letzterer Lösung durch Alaun in Gestalt eines schön roten Farbenlackes (Lacklack, Indischer Lack) abgeschieden werden.

Das in dem Stocklack enthaltene Harz ist nach Farner zu 65 Proz. in Äther löslich, zu 35 Proz. in Äther unlöslich. Der in Äther unlösliche Teil besteht aus dem Resitannoläther der Aleuritinsäure; letztere Säure: $C^{12}H^{25}O^{2}—CO.OH$, kristallisiert in farblosen, bei 101,5° schmelzenden Blättchen. Der in Äther lösliche Teil enthält als Hauptbestandteil Fettsäuren, ferner in geringer Menge eine wachsartige, mit Wasserdämpfen flüchtige, nach Schellack riechende Verbindung, einen Bitterstoff, sowie einen, in roten Nadeln kristallisierenden Farbstoff, das Erythrolaccin: $C^{15}H^{10}O^{5} + H^{2}O$.

Als Schellack, *Lacca in tabulis*, bezeichnet man den von Farbstoff größtenteils befreiten (durch Waschen mit verdünnter Lauge), geschmolzenen, kolierten und durch Ausgießen auf Pisangblätter zu dünnen Tafeln geformten Lack. Derselbe bildet hellgelb bis dunkelbraun gefärbte, harte, spröde, durchscheinende, blätterige Massen, welche beim Erhitzen einen angenehmen Geruch verbreiten. In heißem Weingeist ist er vollständig, in kaltem Weingeist zum größten Teil ($^{9}/_{10}$) löslich. Äther entzieht dem Schellack wenig mehr als 5 Proz. Von der Lösung der Ätzalkalien, der Alkalicarbonate und des Borax wird er, namentlich in der Wärme, vollständig gelöst. Der Schellack besteht aus 90,5 Proz. amorphen Harzes, 0,5 Proz. Farbstoff, 4 Proz. Wachs und etwa 3 Proz. Pflanzenleim. In dem rohen Schellack finden sich geringe Mengen einer dem Sarkosin (s. S. 456) ähnlichen Säure (Sarkosinsäure?).

Durch längeres Kochen mit Natronlauge oder mit Sodalösung geht der Schellack in eine zähe, dickflüssige, in Alkohol und in Äther leicht lösliche Masse (Flüssiger Schellack) über. Bei der Oxydation durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liefert der Schellack viel Azelainsäure: $C^{9}H^{16}O^{4}$.

Der Schellack dient zur Herstellung von spirituösen Lacken, von Firnissen, von Politur, von Siegellack, sowie im gepulverten Zustande als Zusatz zu Feuerwerkskörpern. Das Raffinieren des Schellacks geschieht derart, daß man 5 Tle. rohen Schellack allmählich in eine heiße Lösung von $1^{1}/_{2}$ Tln. Soda in 45 Tln. Wasser einträgt, die trübe, violettrot gefärbte Lösung noch einige Minuten kocht und dann bei Luftabschluß erkalten läßt. Nach dem Abnehmen der ausgeschiedenen dünnen Fettschicht wird die Lösung koliert, durch allmählichen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zerlegt und der ausgeschiedene Schellack mit Wasser gewaschen. Durch Eintragen in kochendes Wasser wird schließlich der raffinierte Schellack erweicht und dann in Stangen geformt. Das Bleichen des Schellacks wird bewirkt durch Entfärbung seiner heißen, alkoholischen Lösung mittels Tierkohle oder durch Einwirkung von Chlor oder von unterchlorigsaurem Natrium auf die Lösung desselben in Natronlauge.

Der Schellack wird um so höher geschätzt, je heller er gefärbt und je durchscheinender er ist. Zusätze von Colophonium und von ähnlichen Harzen lassen sich durch zwei- bis dreistündige Extraktion eines innigen Gemisches von 2 g Schellackpulver und 4 g Seesand im Soxhletschen Apparate mit Äther erkennen, welcher von reinem Schellack nur etwa 5 Proz. auszieht, Colophonium aber vollständig löst. Petroleumäther löst unter den gleichen Bedingungen nur etwa 3 Proz. des Schellacks auf. Der gepulverte Schellack löst sich dagegen in der Wärme vollständig in Alkohol von 90 Proz. und in gesättigter wässeriger Boraxlösung. Der Aschengehalt übersteigt 1 Proz.

nicht wesentlich. Die Jodzahl (s. S. 713) des Schellacks beträgt etwa 10; man versetze zu deren Bestimmung die erkaltete Lösung von 1 g Schellack in 10 ccm Weingeist mit 50 ccm Hüblscher Jodlösung und lasse die Mischung 24 Stunden lang stehen.

In Harzgemischen oder Firnissen läßt sich ungebleichter Schellack leicht durch den darin enthaltenen Farbstoff nachweisen. Zu diesem Zweck extrahiert man das zu prüfende Gemisch mit erwärmter Salzsäure und versetzt den filtrierten Auszug mit Ammoniak im Überschuß. Der Coccusfarbstoff des Schellacks zeigt sich alsdann durch eine eintretende Violettfärbung an.

Japanischer Lack. Der Japanlack ist der Milchsaft des Lackbaumes, *Rhus vernicifera*, welcher in China, Japan und Vorderindien wild wächst und in China und Japan kultiviert wird. Zur Gewinnung des Milchsaftes werden die Stämme im Sommer horizontal geritzt, die hierdurch austretenden, großen, zähen Tropfen gesammelt und dann koliert. Der japanische Lack besitzt eine blaß graugelbliche Färbung und zeigt die Konsistenz eines Balsams. Der Luft ausgesetzt, nimmt er sehr rasch eine dunklere Färbung an; es bildet sich jedoch bald an der Oberfläche eine undurchlässige Haut, welche dann weitere Veränderungen verhindert. Der japanische Lack enthält etwa 20 Proz. Wasser, 60 bis 80 Proz. eines in Alkohol löslichen, als Urushinsäure oder Lacksäure bezeichneten Harzes, eine in Alkohol unlösliche gummiartige Substanz, sowie ein die Oxydation einleitendes Enzym, die Laccase. Die Laccase ist durch ein großes Absorptionsvermögen für Sauerstoff und ein hierdurch bedingtes kräftiges Oxydationsvermögen ausgezeichnet. Diesem Umstande verdankt der Japanlack die Fähigkeit, rasch zu einer außerordentlich widerstandsfähigen festen Masse einzutrocknen, welche den prächtigen Firnis bildet, mit dem die japanischen und chinesischen Lackwaren bekleidet sind.

Die chemische Natur des als Urushinsäure oder Lacksäure bezeichneten Harzgemisches ist bisher nur wenig aufgeklärt. Nach Tschirch und Stevens läßt sich dasselbe in einen petroleumätherlöslichen Anteil (78 Proz.) und in einen petroleumätherunlöslichen Anteil (22 Proz.) zerlegen. Der in Petroleumäther lösliche Teil des Japanlacks läßt sich durch Alkohol weiter in drei Stoffe trennen, von denen der eine das für die Firnisbildung in Betracht kommende Urushin ist, ein anderer, ein nicht flüchtiges, die sogenannte Lackkrankheit verursachendes Gift darstellt. Alle diese Stoffe entbehren der Kristallisationsfähigkeit; unter dem Einfluß von Luft und Licht werden dieselben sehr rasch verändert.

R. Majima vermochte durch Destillation im Vakuum aus der als Urushinsäure bezeichneten Harzsubstanz als Hauptbestandteil ein zweiatomiges Phenol, das Urushiol: $C^{20}H^{28}(OH)^2$, zu isolieren, eine schwach braun gefärbte dicke Flüssigkeit vom Siedep. 200 bis 210° (0,5 mm Druck), die sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln löste.

Jalapenharz.

Resina Jalapae.

Die Jalapenknollen (von *Ipomoea purga*) enthalten je nach ihrer Qualität 9 bis 18 Proz. Harz, welches durch Extraktion mit Alkohol leicht daraus gewonnen werden kann[1]). Auch die Samen von *Pharbitis triloba* und *Ph. Nil*

[1]) Die *Pharm. germ. Ed. V.* verlangt einen Mindestgehalt von 10 Proz. Harz. Zur Bestimmung desselben sollen 5 g fein gepulverter Jalapenknollen mit 50 ccm

(Convolvulaceae) enthalten (bis zu 8 Proz.) ein Harz, welches in seinen Eigenschaften mit dem Jalapenharz übereinstimmt (Flückiger).

Darstellung. 1 Tl. fein zerschnittener oder grob gepulverter Jalapenknollen werde in einem verschließbaren Gefäße mit 4 Tln. Alkohol von 90 Proz. übergossen und 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln bei 35 bis 40° ausgezogen. Nach dem Erkalten werde koliert, der Rückstand ausgepreßt und von neuem in gleicher Weise mit 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. extrahiert. Von den gemischten und filtrierten Auszügen werde hierauf der Alkohol abdestilliert, das zurückbleibende Harz so lange mit heißem Wasser gewaschen, als letzteres noch gefärbt wird, und schließlich das Harz im Dampfbad unter Umrühren so weit ausgetrocknet, daß es nach dem Erkalten zerreiblich ist.

Die Jalapenknollen können vor dem Zerschneiden auch durch Einweichen in Wasser von Extraktivstoffen usw. befreit werden.

Eigenschaften. Das Jalapenharz bildet eine graubraune, leicht zerreibliche, auf dem Bruch glänzende, an den Bruchrändern durchscheinende Masse, welche im wasserfreien Zustande gegen 150°, im wasserhaltigen schon unter 100° schmilzt. Es besitzt einen schwachen, eigentümlichen Geruch und einen widerlich-kratzenden Geschmack. Es löst sich leicht in Weingeist, und zwar mit schwach saurer Reaktion. Auch von Essigsäure, Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser, langsamer von Salmiakgeist, wird es leicht und vollständig gelöst. Die Lösungen des Jalapenharzes in Ätzalkalien können mit Säure übersättigt werden, ohne daß dadurch ein Niederschlag entsteht. In Petroleumäther (etwa 2 Proz.), in Chloroform und in Äther (etwa 10 Proz.) ist das Jalapenharz nur wenig löslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Das Jalapenharz soll nach Ansicht der meisten Autoren im wesentlichen aus Convolvulin, dem kleine Mengen von Jalapin beigemengt sind, bestehen. Die in der Literatur über diese Bestandteile vorliegenden Angaben zeigen jedoch, wie aus dem nachstehenden hervorgeht, wenig Übereinstimmung. Es dürfte dies in dem Umstande eine Erklärung finden, daß das Jalapenharz eine viel kompliziertere Zusammensetzung besitzt, als man bisher annahm, und das als Hauptbestandteil desselben betrachtete amorphe „Convolvulin“ kein einheitlicher Stoff ist.

F. B. Power und H. Rogerson isolierten aus dem Petroleumätherauszug des Jalapenharzes (1,9 Proz.) freie Palmitinsäure und Stearinsäure, Phytosterin, Cetylalkohol und andere Stoffe, aus dem Ätherauszug (9,7 Proz.) Ipurganol, einen zweiatomigen Alkohol: $C^{21}H^{32}O^{2}(OH)^{2}$, der in farblosen, bei 222 bis 225° schmelzenden, linksdrehenden Nadeln kristallisiert und sich in den Reaktionen ähnlich wie das Phytosterin verhält. Der Chloroformextrakt des Jalapenharzes (24,1 Proz.) enthielt β-Methylaesculetin: $C^{9}H^{5}(CH^{3})O^{4}$.

Convolvulin: $C^{31}H^{50}O^{16}$ [1]) (Rhodeoretin), soll aus dem in heißem Äther unlöslichen Teile des Jalapenharzes durch Lösen in Alkohol und

---

Weingeist unter häufigem Umschwenken 24 Stunden lang bei 30° extrahiert und von der klaren Flüssigkeit alsdann 25 ccm (= 2,5 g Jalapenpulver) auf dem Wasserbade von Weingeist befreit werden. Der Rückstand soll hierauf so lange mit warmem Wasser gewaschen bzw. ausgeknetet werden, bis sich dasselbe nicht mehr färbt und das restierende Harz, nach dem Trocknen im Dampfbade, zur Wägung kommen. Das Gewicht desselben betrage dann wenigstens 0,25 g.

[1]) Nach Spirgatis und Mayer; nach Taverne: $C^{32}H^{62}O^{16}$; nach Kromer: $C^{61}H^{108}O^{27}$; nach Hoehnel: $C^{54}H^{96}O^{27}$.

Fällen dieser Lösung mit Äther erhalten werden. Es bildet ein farbloses, durchsichtiges Harz oder zerrieben ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches wasserfrei bei 150° schmilzt. Es ist leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther, Petroleumäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. In seinem chemischen Verhalten charakterisiert sich das Convolvulin als ein linksdrehendes Glycosid (s. dort). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön roter Farbe. Starke Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von CO^2, Isobuttersäure: $C^4H^8O^2$, Oxalsäure: $C^2H^2O^4$, und Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^4$ (Ipomsäure). In ähnlicher Weise wirkt auch Kaliumpermanganat. Bei längerer Berührung mit $^1/_2$ Vol. rauchender Salzsäure oder beim Sättigen der alkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff soll das Convolvulin nach Mayer in Traubenzucker und Convolvulinol: $C^{13}H^{24}O^3$, zerfallen:



$$C^{31}H^{50}O^{16} + 5\,H^2O = C^{13}H^{24}O^3 + 3\,C^6H^{12}O^6$$ [1]).

Das Convolvulinol: $C^{13}H^{24}O^3$, welches auch bei der Einwirkung von Fermenten oder von verdünnten Säuren auf Convolvulin gebildet wird, kristallisiert in weißen, gegen 40° schmelzenden Nadeln. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Convolvulin gespalten in Traubenzucker[1]), rechtsdrehende Methyl-Äthyl-Essigsäure (s. S. 463), Methylcrotonsäure (s. S. 752) und in zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in Äther unlöslich ist: die amorphe, bei 150 bis 155° schmelzende Convolvulinsäure: $C^{45}H^{80}O^{28}$, die andere in Äther löslich ist: die firnisartige Purginsäure: $C^{25}H^{46}O^{12}$ (Hoehnel).

Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Convolvulinsäure in Traubenzucker und in die bei 45,5° schmelzende Convolvulinolsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, zerlegt. Letztere Säure ist vielleicht identisch mit dem Convolvulinol von Mayer (s. oben) und der bei 50,5° schmelzenden Oxypentadecylsäure: $C^{15}H^{30}O^3$, welche Taverne neben rechtsdrehender Methyl-Äthyl-Essigsäure beim Kochen von Convolvulin mit verdünnter Schwefelsäure erhielt. Kaliumpermanganat und Salpetersäure oxydieren je die Convolvulinolsäure zu Methyl-Äthyl-Essigsäure und zu der bei 109° schmelzenden, der Sebacinsäure nahestehenden Ipomsäure: $C^8H^{16}(CO.OH)^2$. Die Purginsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure in Traubenzucker, flüssige, mit Wasserdämpfen flüchtige Decylensäure: $C^9H^{17}—CO.OH$, und kristallinische, nicht flüchtige Oxylaurinsäure: $C^{11}H^{22}(OH).CO.OH$, gespalten (Hoehnel). Nach Kromer ist die Purginsäure nur ein Gemisch aus Oxyvaleriansäure: $CH^3—CH(OH)—CH(CH^3)—CO.OH$, und dessen Anhydrid. Diese nicht kristallisierende Oxyvaleriansäure soll die Quelle der bei der Einwirkung von Barythydrat auf Convolvulin und auf Jalapin auftretenden Methyl-Äthyl-Essigsäure und Methylcrotonsäure (s. oben) sein.

Das Jalapenharz findet wegen seiner purgierenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Jalapenharzes ergibt sich zunächst durch das Äußere (s. oben), die vollständige Löslichkeit in Alkohol, sowie durch die langsame, aber vollständige Löslichkeit in der fünffachen Menge Salmiakgeist. Auf Zusatz von Salzsäure im Überschuß werde letztere Lösung gar nicht oder doch nur sehr wenig getrübt: Colophonium, Guajak- und andere Harze —. Die Lösung des Jalapenharzes in Ammoniak wird beschleunigt,

---

[1]) Nach Votocek wird bei der hydrolytischen Spaltung des Jalapenharzes, neben Traubenzucker, eine Methyl-Pentose, die Rhodeose: $C^6H^{12}O^5$, gebildet (siehe S. 310).

wenn man die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche im Dampfbade erwärmt. Beim Erkalten sei die erzielte Lösung dünnflüssig, auch gelatiniere sie beim Eindampfen nicht. Der Verdampfungsrückstand löse sich in der zwölffachen Menge Wasser von etwa 60^0 fast vollständig zu einer bräunlichen, sauer reagierenden Flüssigkeit, die nach dem Filtrieren, auch durch Zusatz von Essigsäure, nur sehr wenig getrübt wird. An kochendes Wasser gebe das Jalapenharz keinen Farbstoff ab. Von Äther oder Chloroform werde nicht mehr als ein Zehntel des Jalapenharzes gelöst. Zu letzterer Prüfung schüttele man 1 g zerriebenes Jalapenharz mit 10 g Äther sechs Stunden häufig in einer verschlossenen Flasche, filtriere alsdann die erzielte Lösung ab, wasche das Ungelöste und das Filter mit 5 ccm Äther nach, verdunste die vereinigten Filtrate und wäge den Rückstand nach dem Trocknen.

Wird von dem ätherischen Jalapenharzauszuge etwas auf Filtrierpapier verdunstet, so werde letzteres durch einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 : 10) nicht blau gefärbt (Guajakharz).

Das Harz der Wurzel von *Ipomoea orizabensis*, der sogenannten Jalapenstengel, welches im wesentlichen aus Jalapin (s. unten) besteht, unterscheidet sich von dem echten Jalapenharz dadurch, daß es in Äther und Chloroform leicht löslich ist. Schwefelkohlenstoff löse von dem echten Jalapenharz nichts auf. Bei 100^0 verliere das zerriebene Jalapenharz nicht mehr als 5 Proz. an Gewicht. Der Aschengehalt übersteige 1 Proz. nicht.

Scammoniumharz, *Resina Scammoniae*, wird aus der Wurzel des in Kleinasien heimischen *Convolvulus Scammonia* in einer ähnlichen Weise gewonnen (etwa 5 Proz.) wie das Jalapenharz aus der Jalapenwurzel. Es bildet eine grünlichbraune, spröde Masse, welche in ätzenden Alkalien, in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Das Scammoniumharz besteht im wesentlichen aus Jalapin: $C^{34}H^{56}O^{16}$[1]) (Scammonin, Orizabin), einem dem Convolvulin sehr ähnlichen, auch in der falschen Jalape (*Ipomoea orizabensis*) enthaltenen Glycoside. Zur Reindarstellung desselben wird die Lösung des Scammoniumharzes in verdünntem Alkohol mit Tierkohle entfärbt, die Lösung nach der Filtration verdunstet und der Verdunstungsrückstand in Äther gelöst, nachdem er zuvor wiederholt mit kochendem Wasser durchknetet war. Beim Verdunsten des Äthers bleibt das Jalapin als eine schwach gelbliche, gepulvert: weiße Masse zurück, welche gegen 150^0 schmilzt. Die Literaturangaben über die Zusammensetzung und über die Eigenschaften des glycosidartigen, linksdrehenden Jalapins sind widersprechender Natur. Es scheinen hier die Verhältnisse ähnlich zu liegen, wie bei dem Convolvulin (s. S. 1436). Das Jalapin soll das Anhydrid der vierbasischen Jalapinsäure: $C^{34}H^{60}O^{18}$, deren Baryumsalz beim Erwärmen mit Barytwasser entsteht (Poleck), sein. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Jalapin schon in der Kälte; nach einiger Zeit nimmt die Lösung schön rote Färbung an. Kochende Salpetersäure zersetzt es unter Bildung von Oxalsäure, Isobuttersäure und Sebacinsäure. Kaliumpermanganat bildet Oxalsäure, Isobuttersäure und Oxyisobuttersäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin

[1]) Nach Spirgatis und Meyer, sowie nach Poleck. Nach Kromer kommt dem Jalapin die Formel $C^{88}H^{156}O^{42}$ zu. Durch Einwirkung von Basen soll es in die amorphe zweibasische Scammonsäure: $C^{22}H^{44}O^{13}$, durch Einwirkung von Mineralsäuren in Scammonol: $C^{16}H^{32}O^{3}$ (Jalapinolsäure), Valeriansäure und eine der Mannose nahestehende Zuckerart übergehen. Diese Jalapinolsäure schmilzt bei 67 bis 68^0. Jodwasserstoffsäure führt dieselbe in eine Säure $C^{16}H^{32}O^{2}$ vom Schmelzp. 65 bis 66^0, Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung in Methyl-Äthyl-Essigsäure, Sebacinsäure und eine mit letzterer isomere Säure vom Schmelzp. 90^0 über.

wird das Jalapin in Traubenzucker[1]) und in die einbasische Jalapinolsäure: $C^{16}H^{30}O^{3}$ (Jalapinol, Orizabol) gespalten:



$$C^{34}H^{56}O^{16} + 5\,H^{2}O = 3\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}H^{30}O^{3}.$$

Die Jalapinolsäure bildet weiße, blumenkohlartige, bei 62° schmelzende Kristalle.

Wird das Jalapin mit Barytwasser gekocht, so wird es gespalten in Traubenzucker, Methyl-Crotonsäure (s. S. 752), rechtsdrehende Methyl-Äthyl-Essigsäure (s. S. 463) und zwei nicht flüchtige Säuren, von denen die eine in Äther unlöslich ist: Jalapinolsäure (s. oben), die andere in Äther löslich ist: $C^{10}H^{20}O^{6}$ (Kromer).

Das Scammoniumharz dient zu arzneilichen Zwecken. Die gute Beschaffenheit desselben ergibt sich durch die Löslichkeit in Äther und in Ätzalkalien. Aus letzterer Lösung werde durch Zusatz von Säuren im Überschuß kein Harz abgeschieden. Schwefelkohlenstoff löse nichts von dem Scammoniumharz auf.

Mit dem Jalapin zeigt der in Äther unlösliche Teil des Harzes der Wurzel von *Ipomoea Turpethum*, das Turpethin, in den Eigenschaften große Ähnlichkeit. Dasselbe ist jedoch in Äther unlöslich. Nach Spirgatis besitzt das Turpethin dieselbe Zusammensetzung wie das Jalapin. Nach N. Kromer kommt demselben die Formel $C^{76}H^{128}O^{36}$ zu. Durch verdünnte Mineralsäuren soll das Turpethin in kristallisierbares Turpethol: $C^{16}H^{30}O^{5}$ (Schmelzp. 85,7°), Isobuttersäure, Traubenzucker und eine dickflüssige Säure $C^{15}H^{28}O^{5}$ verwandelt werden.

Der in Äther lösliche Teil des Turpethharzes, das glycosidartige Turpetheïn, läßt sich durch Petroleumäther in einen darin löslichen Teil: α-Turpetheïn, und einen darin schwer löslichen Teil: β-Turpetheïn zerlegen. Das α-Turpetheïn liefert bei der hydrolytischen Spaltung eine nicht flüchtige Oxysäure $C^{16}H^{32}O^{3}$, welche isomer, vielleicht sogar identisch mit der Jalapinolsäure (s. oben) und der Tampicolsäure (s. dort) ist, eine Valeriansäure und Rhamnose. Das β-Turpetheïn liefert unter den gleichen Bedingungen eine nicht flüchtige kohlenstoffreiche Fettsäure, Traubenzucker und Rhodeose (Votocek, Kastner).

Die oberirdischen Stengelteile von *Ipomoea purpurea* enthalten 4,8 Proz. eines abführend wirkenden Harzes, welches daraus in ähnlicher Weise dargestellt werden kann, wie das Jalapenharz. Der Petroleumätherauszug dieses Harzes (8 Proz.) enthält $C^{35}H^{72}$, Phytosterin und andere Stoffe, der Ätherauszug (7,3 Proz.) liefert beim Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure von 5 Proz. ein angenehm riechendes Öl, flüchtige und nicht flüchtige Säuren und Traubenzucker. Der Essigätherauszug dieses Harzes enthält neben anderen Stoffen eine kleine Menge eines kristallinischen, bei 285 bis 290° schmelzenden Alkohols: Ipuranol: $C^{23}H^{38}O^{2}(OH)^{2}$. Aus dem alkoholischen Auszuge des Harzes wird durch Kochen mit alkoholischer Schwefelsäure von 5 Proz. Ipurolsäure: $C^{13}H^{25}(OH)^{2}—CO.OH$, gebildet, welche in farblosen, seidenartigen, bei 100 bis 101° schmelzenden Nadeln kristallisiert (F. B. Power, H. Rogerson).

Über das Ipomoeïn und das Tampicin s. dort.

---

[1]) Nach Votocek wird bei der hydrolytischen Spaltung des Jalapins, neben Traubenzucker, Rhodeose: $C^{6}H^{12}O^{5}$, gebildet (s. S. 310).

Podophyllin.

Podophyllinum, Resina Podophylli.

Als Podophyllin bezeichnet man das Harz der Wurzel von *Podophyllum peltatum*, einer in Nordamerika heimischen Berberidee. Dasselbe wird ähnlich wie das Jalapenharz durch Fällen eines konzentrierten alkoholischen Auszuges der zerkleinerten Wurzel mit Wasser gewonnen (Ausbeute 2,5 bis 4 Proz.). Nach Dott und Lohmann enthält jedoch die frische Wurzel kein Harz, vielmehr bildet sich dasselbe erst beim Trocknen und Lagern der Wurzel. Der Höchstgehalt an Harz wird nach Verlauf von zwei Jahren erreicht. Das Harz von *Podophyllum Emodi* ist nach Dunstan und Henry identisch mit dem von *P. peltatum*; nach Dott gibt dasselbe mit Ammoniak jedoch nur eine gelatinöse Masse und keine klare Lösung.

Das Podophyllin bildet ein gelbes Pulver oder eine lockere, leicht zerreibliche, amorphe Masse von gelblicher oder graubrauner Farbe. Bei 100° nimmt es allmählich eine dunklere Färbung an, ohne jedoch dabei zu schmelzen. In Wasser ist es nahezu unlöslich; schüttelt man es damit, so resultiert ein nahezu farbloses, neutral reagierendes, bitter schmeckendes Filtrat, welches durch Eisenchlorid braun, durch Bleiessig gelb gefärbt wird. In letzterem Falle scheiden sich aus der schwach opalisierenden Flüssigkeit nach einigen Stunden rotgelbe Flocken ab. In Alkohol und in erwärmter Kali- oder Natronlauge ist es leicht löslich; Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen es nur teilweise auf. In Ammoniak (1 : 100) löst sich das Podophyllin zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche sich mit Wasser ohne Trübung verdünnen läßt. Neutralisiert man die ammoniakalische Lösung, so scheiden sich braune Flocken ab. Nach Podwyssotzky, Kürsten, Dunstan und Henry ist das Podophyllin ein Gemenge aus Podophyllotoxin, Pikropodophyllin, Podophylloquercetin, harzartiger Podophyllinsäure, harzartigem Podophylloresin und einer cholesterinartigen Verbindung. Berberin ist nicht in dem Podophyllin enthalten.

Das Podophyllin findet wegen seiner abführenden Wirkungen an Stelle von Jalapen- und Scammoniumharz arzneiliche Anwendung.

Der Hauptbestandteil und der Hauptträger der physiologischen Wirkung des Podophyllins ist das Podophyllotoxin: $C^{20}H^{15}O^{6}(O.CH^{3})^{3} + 2H^{2}O$ (nach Kürsten), $C^{15}H^{14}O^{6} + 2H^{2}O$ (nach Dunstan und Henry). Dasselbe wird durch Auskochen des Chloroformextraktes der Rhizoma Podophylli mit Benzol in farblosen, bei 117° (Dunstan und Henry), 94° (Kürsten) schmelzenden Nadeln erhalten, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und siedendem Benzol, wenig in Wasser und in Äther lösen. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit Ätzalkalien nimmt das Podophyllotoxin Wasser auf und geht in die Salze der unbeständigen Podophyllinsäure: $C^{15}H^{16}O^{7}$ (Dunstan und Henry), über. Diese Säure verliert leicht wieder Wasser und geht hierdurch in das mit dem Podophyllotoxin isomere Pikropodophyllin über. Letzteres bildet seidenartige, bei 227° schmelzende Kristalle, welche leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser, Terpentinöl und Petroleumäther sind. Optisch inaktiv. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern Podophyllotoxin und Pikropodophyllin Orcin und Essigsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^{6}(CH^{3})^{2}$.

Das Podophylloquercetin kristallisiert in gelben, glänzenden, bei 275 bis 277° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Äther und Ätzalkalien lösen, aber unlöslich in Wasser und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt die Lösung desselben dunkelgrün; Bleiacetat scheidet aus seinen

Lösungen einen orangegelben Niederschlag ab. Nach Dunstan und Henry identisch mit Quercetin (s. dort).

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Podophyllins ergibt sich durch das Äußere (s. oben), sowie die vollständige Löslichkeit in Alkohol (1 : 10) und in Salmiakgeist (1 : 100). Nach dem Schütteln mit Wasser liefere es ein nahezu ungefärbtes Filtrat. Der Aschengehalt übersteige 0,5 Proz. nicht.

Thapsiaharz. *Thapsia garganica* ist eine in Algier wachsende große Umbellifere, welche besonders in der Wurzelrinde einen blasenziehenden Stoff enthält. Das Thapsiaharz wird durch Extrahieren der zerkleinerten Wurzel mit Alkohol von 80 bis 90 Proz. und Abdestillieren des Lösungsmittels als eine extraktartige, unangenehm riechende Masse erhalten. Beim Erhitzen und Eindampfen der Thapsiaharzlösungen ist Vorsicht anzuwenden, da die Dämpfe schmerzhafte Entzündungen verursachen.

Nach Canzoneri enthält das Thapsiaharz einen in Blättchen kristallisierenden, bei 87° schmelzenden, blasenziehenden Stoff; ferner findet sich darin Thapsiasäure (s. S. 533), Caprylsäure, Harz, ätherisches Öl, Fett, Phytosterin usw.

Nach K. Dieterich enthält wirksames Thapsiaharz 9 Proz. Wasser, 0,3 Proz. Asche, 22,5 Proz. petroleumätherlösliches Harz mit einer Verseifungszahl von 305 (s. S. 683) und 86,5 Proz. alkohollösliche Bestandteile.

III. Gummi- oder Schleimharze.

Die Gummi- oder Schleimharze sind Gemenge von Harz, Pflanzenschleim, geringen Mengen fermentartiger Stoffe und ätherischem Öl. Dieselben werden gewonnen durch Eintrocknenlassen des freiwillig oder infolge von Einschnitten aus verschiedenen Pflanzen ausfließenden Milchsaftes. Mit Wasser zusammengerieben, liefern sie eine trübe, milchartige Flüssigkeit, indem das in denselben enthaltene Harz durch den damit gemischten Pflanzenschleim in emulsionsartiger feiner Verteilung gehalten wird. In Alkohol lösen sie sich nur zum Teil auf; der Pflanzenschleim bleibt hierbei ungelöst.

Gereinigte Gummiharze. Zur Reinigung (Entfernung des Gummis) der Gummiharze, z. B. des Ammoniak-Gummiharzes, des Galbanums, der Asa foetida, werden 10 Tle. davon, in möglichst zerkleinertem Zustande, mit 2,5 Tln. Weingeist von 90 Proz. in einem geeigneten Kessel übergossen, durchgeknetet und 24 Stunden lang, gut bedeckt, bei Seite gestellt. Hierauf erwärmt man die Masse auf etwa 40°, knetet sie durch, bis sie gleichmäßig geworden ist, fügt weiter 2,5 Tle. Weingeist zu und reibt alsdann dieselbe mittels eines Holzpistills oder Spatels durch ein Messingsieb von 1 bis 2 mm Maschenweite. Der auf dem Sieb verbleibende Rückstand wird nochmals mit 2,5 Tln. Weingeist eine halbe Stunde lang bei mäßiger Wärme agitiert und dann von neuem durch das Sieb gerieben. Die durch das Sieb gegangenen, miteinander gemischten Massen werden durch Eindampfen zunächst bei 50°, dann bei 80° von Weingeist befreit, bis sie beim Erkalten spröde Beschaffenheit zeigen, und schließlich auf nassem Pergamentpapier in Stangen geformt.

Ammoniak-Gummiharz, *Ammoniacum*, ist der erhärtete Milchsaft der in Persien heimischen Umbellifere *Dorema* oder *Peucedanum Ammoniacum*. Es bildet lose oder mehr oder minder zusammengeklebte Körner oder größere formlose Massen von bräunlicher, auf dem Bruch weißlicher Farbe. In der

Kälte ist es brüchig, jedoch erweicht es schon in der warmen Hand und wird klebrig. Mit der dreifachen Menge Wasser zerrieben, bildet es eine weiße Emulsion, die auf Zusatz von Natronlauge zunächst gelb und allmählich braun gefärbt wird. Es besitzt einen eigenartigen Geruch und einen bitteren, scharf aromatischen Geschmack. Das Ammoniak-Gummiharz ist schwefelfrei; es ist ein Gemenge aus etwa 0,5 Proz. ätherischen Öls, 2 bis 5 Proz. Asche, 60 bis 70 Proz. Harz (in CS^2, Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig löslich), 25 bis 40 Proz. Pflanzenschleim und Gummi, sowie Wasser in wechselnden Quantitäten. Dasselbe enthält auch Spuren von freier Salicylsäure (H. Luz). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Ammoniakgummi unter anderem Styphninsäure (s. S. 1109); beim Schmelzen mit Kalihydrat flüchtige Fettsäuren, Oxalsäure, Protocatechusäure und Resorcin. Bei der trockenen Destillation desselben wird kein Umbelliferon (s. S. 1218) gebildet; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen aromatische Kohlenwasserstoffe und phenolartige Stoffe. Eisenchlorid färbt den heiß bereiteten, wässerigen Auszug des Ammoniakgummis rot. Natriumhypochlorit-, Natriumhypobromit- und auch Eisenchloridlösung rufen in der alkoholischen Ammoniakharzlösung eine rotviolette, nicht sehr beständige Färbung hervor (Picards, Plugge).

Das Harz des Ammoniak-Gummiharzes ist ein Gemenge eines sauren, in Kalilauge leicht löslichen und eines indifferenten, in Kalilauge wenig löslichen Stoffes. Das saure Harz liefert bei der Verseifung mit Kalilauge Buttersäure, Baldriansäure, Salicylsäure und Ammoresinotannol: $C^{18}H^{29}O^2 . OH$ (H. Luz).

Das Gummi des Ammoniak-Gummiharzes löst sich bis auf etwa 14 Proz. in Wasser auf; der wasserlösliche Teil zeigt Ähnlichkeit mit dem Gummi arabicum, der in Wasser unlösliche Teil löst sich auf Zusatz von etwas Natronlauge.

Prüfung. Mit der dreifachen Menge Salzsäure von 25 Proz. auf 60^0 erwärmt, färbe es die Säure nicht: Galbanum —. Kocht man ferner 5 g zerriebenen Ammoniak-Gummiharzes mit 15 g Salzsäure von 1,19 spez. Gew. $^1/_4$ Stunde lang, filtriert alsdann durch ein doppeltes, angefeuchtetes Filter und übersättigt schließlich das klare Filtrat mit Ammoniak, so trete keine blaue Fluorescenz auf (K. Dieterich). Galbanum würde vermöge seines Gehaltes an Umbelliferon letztere zeigen. Die sonstige Reinheit des Ammoniak-Gummiharzes ergibt sich durch das Äußere, die Menge der in Alkohol unlöslichen Bestandteile (nicht über 40 Proz.), die Größe des Wassergehaltes (nicht über 5 Proz.) und den Aschengehalt (nicht über 7,5 Proz.).

Das Ammoniak-Gummiharz dient zu arzneilichen Zwecken.

Das afrikanische Ammoniakharz, von *Ferula tingitana* stammend, enthält 50 bis 67 Proz. Harz. Bei der trockenen Destillation liefert es Umbelliferon, beim Schmelzen mit Kalihydrat Resorcin und eine Säure: $C^{10}H^{10}O^6$, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid violett gefärbt wird (G. Goldschmiedt).

Stinkasant, Teufelsdreck, *Asa foetida,* wird aus der Wurzel der in Persien heimischen Umbelliferen *Scorodosma foetidum* s. *Ferula* (*Peucedanum*) *Scorodosma* und *Peucedanum Narthex*, vielleicht auch von anderen Ferulaarten gewonnen. Derselbe bildet lose oder verklebte Körner oder formlose Massen von rötlicher, brauner oder violetter Farbe. Auf dem frischen Bruch erscheint er weißlich; an der Luft wird er bald rosenrot und schließlich braun gefärbt. Der Stinkasant besitzt einen widrig knoblauchartigen Geruch und Geschmack. Die quantitative Zusammensetzung des Stinkasants ist je nach dem Alter desselben eine sehr wechselnde. Im Durchschnitt enthält

er 4 bis 8 Proz. schwefelhaltigen ätherischen Öls (s. S. 1386), 50 bis 70 Proz. in Äther löslichen Harzes, 25 bis 40 Proz. Pflanzenschleim und Gummi, geringe Mengen Vanillin (E. Schmidt), sowie wechselnde Quantitäten von Wasser und von anorganischen Bestandteilen. Das Harz der *Asa foetida* besteht nach Polasek in seinem, in Äther löslichen Teile im wesentlichen aus dem amorphen Ferulasäureäther des Asaresitannols. Außerdem enthält das Asa foetida-Harz noch kleine Mengen von freiem Asaresitannol: $C^{24}H^{33}O^{4}.OH$, einem braunen, amorphen Pulver, und von freier Ferulasäure (s. S. 1217). Mit Ätzkali geschmolzen liefert der Stinkasant flüchtige Fettsäuren, Protocatechusäure (s. S. 1191) und Resorcin. Bei der trockenen Destillation wird eine geringe Menge Umbelliferon (s. S. 1218), sowie Öl von grüner, blauer und violetter Farbe gebildet. Mit 3 Tln. Wasser verrieben, liefert Stinkasant eine weißliche Emulsion, die auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniakflüssigkeit eine gelbe Farbe annimmt.

Der Stinkasant dient zu arzneilichen Zwecken, bisweilen auch als Gewürz. Die gute Beschaffenheit desselben ergibt sich durch das Äußere, sowie den Aschengehalt, welcher 15 Proz. nicht übersteigen darf. In siedendem Alkohol löse sich mehr als die Hälfte.

Sagapen, *Sagapenum*, ist das harzige Sekret einer persischen Ferulaart. Das Sagapen bildet ein dunkelbraunes, mit zahlreichen weißgelben Mandeln durchsetztes Harz, welches in dem Geruch an Asa foetida und an Galbanum erinnert. Salzsäure von 25 Proz. nimmt allmählich eine rotviolette Farbe an, wenn sie mit Sagapen einige Zeit in Berührung bleibt oder damit gelinde erwärmt wird. Auch gegen ammoniakhaltiges Wasser verhält es sich ähnlich wie das Galbanum (s. dort). Das Sagapen enthält 6 Proz. eines schwefelhaltigen ätherischen Öls, dessen höher siedende Anteile intensiv blau gefärbt sind; etwa 57 Proz. eines ätherlöslichen Harzes; etwa 23 Proz. Gummi; geringe Mengen von Umbelliferon (s. S. 1218) und etwa 14 Proz. Wasser und sonstige Beimengungen. Das ätherlösliche Sagapenharz läßt sich durch Verseifung zerlegen in etwa 16 Proz. Umbelliferon und 40 Proz. amorphen Sagaresitannols: $C^{24}H^{27}O^{4}.OH$. Letzteres liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxypikrinsäure (s. S. 1109) (M. Hohenadel).

Mutterharz, Galbanumharz, *Galbanum*, ist das Gummiharz nordpersischer Ferulaarten, wahrscheinlich von *Ferula* (*Peucedanum*) *galbanifera* und *F. rubricaulis*. Das Galbanum bildet gelbliche oder bräunliche, oft auch etwas grünlich gefärbte, lose oder zusammenklebende, leicht erweichende Körner oder ziemlich gleichartige, braune Massen. Der Bruch der Galbanumkörner ist ein schmutzig weißer, der Geruch ein eigentümlich balsamischer, der Geschmack ein aromatisch bitterer. Das Galbanumharz besteht aus 8 und mehr Proz. eines rechtsdrehenden ätherischen Öls von 0,910 bis 0,930 spez. Gew., welches viel Cadinen: $C^{15}H^{24}$, neben wenig Rechts-Pinen: $C^{10}H^{16}$, enthält (Wallach, Brühl, Thoms, Molle); 0,25 Proz. Umbelliferon (s. S. 1218); 60 bis 70 Proz. amorphen Harzes; 20 bis 24 Proz. Pflanzenschleim und Gummi, sowie wechselnden Mengen von Wasser und Unreinigkeiten. In einigen Galbanumsorten ist von Hirschsohn eine in farblosen, bei 155 bis 156° schmelzenden Nadeln kristallisierende Säure, Galbanumsäure: $C^{13}H^{20}O^{2}$ (Küylenstjerna) beobachtet worden.

Aus dem Galbanumharz lassen sich durch Verseifung, namentlich durch anhaltendes Kochen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (3 : 5) etwa 20 Proz. Umbelliferon und etwa 50 Proz. amorphen Galbaresinotannols: $C^{18}H^{29}O^{2}.OH$, gewinnen (A. Conrady). Beim Kochen mit Salpetersäure liefert das Galbanum unter anderem Camphersäure (s. S. 1395), Camphoronsäure (s. S. 1397), Oxypikrinsäure (s. S. 1109) und Oxalsäure. Mit

Kalihydrat geschmolzen, erzeugt es Resorcin, Oxalsäure und riechende Fettsäuren. Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 nimmt allmählich schön rote Farbe an, wenn sie längere Zeit in der Kälte oder bei mäßiger Wärme mit Galbanum in Berührung bleibt. Übergießt man das Galbanum mit der dreifachen Menge Wasser und fügt einen Tropfen Salmiakgeist zu, so zeigt das Wasser, infolge Aufnahme von etwas Umbelliferon, eine bläuliche Fluorescenz (vgl. auch S. 1442). Bei der trockenen Destillation liefert das Galbanum etwa 1 Proz. Umbelliferon (s. S. 1218); gleichzeitig geht ein intensiv blau gefärbtes, bei 289° siedendes Öl über, welches mit dem blaugefärbten Anteil des Kamillenöls identisch zu sein scheint (s. S. 1368).

Das Galbanumharz findet arzneiliche Anwendung. Der Aschengehalt übersteige 10 Proz. nicht, der in heißem Alkohol unlösliche Teil betrage höchstens 50 Proz.

Weihrauch, *Olibanum,* wird in Arabien und Ostafrika aus dem Stamm von *Boswellia Carteri* (aus der Familie der Burseraceen) durch Einschneiden der Rinde und Erhärtenlassen des ausfließenden Milchsaftes gewonnen. Derselbe bildet gelblichweiße oder rötliche, kugelige oder stalaktitenförmige, außen bestaubte, zum Teil durchscheinende Körner mit wachsartigem Bruch. Zwischen den Zähnen wird er knetbar. Sein Geruch ist ein eigentümlich balsamischer, besonders beim Verbrennen, sein Geschmack ein aromatisch bitterer. Der Weihrauch enthält bis 7 Proz. eines linksdrehenden, aus Links-Pinen, Dipenten, Phellandren und Cadinen bestehenden ätherischen Öls von 0,86 bis 0,89 spez. Gew. bei 15° (Wallach, Schimmel & Co.). Außerdem finden sich nach Halbey in dem Weihrauch noch 33 Proz. amorpher Boswellinsäure: $C^{32}H^{52}O^{4}$, bei 150° schmelzend; 33 Proz. amorphen Olibanoresens: $(C^{14}H^{22}O)^{n}$; 20 Proz. Gummi (Arabin); 6 bis 8 Proz. Bassorin, etwa 3 Proz. anorganische Stoffe und geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert der Weihrauch keine Verbindungen der aromatischen Gruppe. Bei der trocknen Destillation entstehen reichliche Mengen von Pinen: $C^{10}H^{16}$.

Der Weihrauch dient besonders zum Räuchern.

Myrrhe, Herabol-Myrrhe, *Myrrha*, ist in besonderen Zellen des Rindenparenchyms von *Commiphora Myrrha* bzw. von *Balsamodendron Myrrha*, einer in Arabien heimischen Burseracee, enthalten. Sie fließt als gelber Saft freiwillig aus und erhärtet allmählich am Stamm. Die Myrrhe bildet gelbliche, rötliche oder braune, rundliche oder unregelmäßige Stücke mit fettglänzender, bisweilen weißgefleckter Bruchfläche. Sie liefert ein gelbes Pulver und, mit Wasser angerieben, eine gelbe Emulsion. Ihr Geruch ist ein eigentümlich balsamischer, ihr Geschmack ein bitterlich kratzender. Beim Kauen klebt sie an den Zähnen. Die Myrrhe enthält 2 bis 6 Proz. eines leicht verharzenden ätherischen Öls; etwa 35 Proz. eines in Alkohol, Chloroform und Eisessig vollständig, in Äther und Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslichen Harzes, welches aus einem amorphen, indifferenten Weichharz: $C^{26}H^{34}O^{5}$, und zum kleineren Teil aus zwei amorphen, zweibasischen Harzsäuren: $C^{13}H^{16}O^{8}$ und $C^{26}H^{32}O^{9}$, besteht; 50 bis 55 Proz. eines wasserlöslichen Gummis: $C^{6}H^{10}O^{5}$, welches nach Tollens bei der hydrolytischen Spaltung Galactose, Arabinose und Xylose liefert; geringe Mengen eines in Wasser löslichen Bitterstoffes und Enzyms, sowie einige Prozent Wasser, anorganische Bestandteile und Unreinigkeiten. Die Literaturangaben über die Einzelbestandteile der Myrrhe lauten, vielleicht bedingt durch eine verschiedene Abstammung derselben, sehr widersprechend.

Das **ätherische Myrrhenöl** bildet ein gelbbraunes, dickflüssiges Liquidum von starkem Myrrhengeruch. Spez. Gew. 1,011 bei 15°; linksdrehend.

Lewinsohn fand darin Pinen, Limonen und Dipenten: $C^{10}H^{16}$; zwei Sesquiterpene: $C^{15}H^{24}$, bei 151° (15 mm Druck) und bei 163° (12 mm Druck) siedend; Cuminaldehyd: $C^6H^4(C^3H^7)CH:O$; Eugenol: $C^{10}H^{12}O^2$; Meta-Kresol: $C^6H^4(CH^3)OH$, sowie Essigsäure und Palmitinsäure in esterartiger Bindung. v. Friedrichs ermittelte als Bestandteile des Myrrhenöls: Ameisensäure, Essigsäure und amorphe Myrrholsäure: $C^{17}H^{22}O^5$, in esterartiger Bindung; Cuminaldehyd und Zimtaldehyd; Meta-Kresol, sowie Herabolen: $C^{15}H^{24}$, welches ein bei 98 bis 99° schmelzendes Dihydrochlorid: $C^{15}H^{24}$. 2 HCl, liefert.

Das Myrrhenharz besteht nach O. Köhler zum größten Teil aus einem amorphen, indifferenten Weichharz, zum kleineren Teil aus zwei amorphen, zweibasischen Harzsäuren (s. oben). v. Friedrichs isolierte aus dem in Petroleumäther unlöslichen, jedoch in Äther löslichen Teile des Myrrhenharzes amorphe, als α-, β-, γ-Commiphorsäure bezeichnete Harzsäuren, sowie zwei zweiatomige, als α- und β-Myrrhol bezeichnete Harzphenole. Tschirch und Bergmann fanden in dem in Äther löslichen Teile des Alkoholextraktes der Myrrhe 6 Proz. amorphen α- und β-Myrrhols, sowie 6 Proz. Resen, in dem in Äther unlöslichen Teile 5 Proz. amorphen α- und β-Myrrhelols. Die für diese und für andere in dem Myrrhenharz vorkommen sollenden amorphen Stoffe aufgestellten Formeln bedürfen noch der Bestätigung.

Die alkoholische Lösung der Myrrhe nimmt auf Zusatz von Salpetersäure eine rote bis violette Farbe an. Die gleiche Farbenreaktion tritt ein, wenn man zu dem ätherischen Auszug der Myrrhe etwas Bromdampf eintreten läßt, oder den Verdunstungsrückstand des ätherischen Auszuges den Dämpfen der rauchenden Salpetersäure aussetzt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Myrrhenharz unter anderem Brenzcatechin (s. S. 1103) und Protocatechusäure (s. S. 1191).

Die Myrrhe dient zur Herstellung von Mund- und Gurgelwässern. Der Aschengehalt derselben übersteige 7 Proz. nicht; der in heißem Alkohol lösliche Teil betrage wenigstens 35 Proz.

Mit der Myrrhe zeigt das Bdellium, welches ebenfalls von Balsamodendronarten abstammt, eine gewisse Ähnlichkeit. Es besitzt jedoch eine dunklere Farbe, mehr bitteren Geschmack und zeigt obige Farbenreaktion nicht.

Bisabol-Myrrhe ist ein der Herabol-Myrrhe verwandtes, aus den Somaliländern stammendes Harz. Nach W. Tucholka enthält es 7,8 Proz. eines linksdrehenden, zwischen 220 und 270° siedenden ätherischen Öls von 0,884 spez. Gew. Dasselbe enthält Bisabolen: $C^{15}H^{24}$, vom Siedep. 261 bis 262° und spez. Gew. 0,876 bei 15°. Das Bisabolen liefert ein in farblosen, bei 79 bis 80° schmelzenden Blättchen kristallisierendes Hydrochlorid: $C^{15}H^{24}$. 3 HCl. In der Bisabol-Myrrhe sind ferner enthalten 21,5 Proz. Rohharz, 22,1 Proz. eines wasserlöslichen Gummis, 29,8 Proz. eines in Natronlauge löslichen Gummis, sowie geringe Mengen eines Bitterstoffes. Die Bisabol-Myrrhe liefert mit Salpetersäure und mit Bromdampf nicht die Reaktionen der Herabol-Myrrhe (s. oben). Werden sechs Tropfen eines Petroleumätherauszuges der Bisabol-Myrrhe (1 : 15) mit 3 ccm Eisessig gemischt und mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt an der Berührungszone sofort eine rosarote Zone auf; nach kurzer Zeit ist die ganze Eisessigschicht rosa gefärbt. Herabol-Myrrhe zeigt unter diesen Bedingungen nur eine ganz schwache Rosafärbung (W. Tucholka).

Opopanax, Burseraceen-Opopanax, das Gummiharz von *Balsamodendron Kafal*, einer Burseracee, bildet braungelbe, unregelmäßig geformte Stücke oder Tränen, in welche stellenweise hellere Gummikörner eingestreut

sind. Dasselbe besitzt einen eigenartig angenehmen Geruch und einen scharf brennenden, etwas bitteren Geschmack. Der Opopanax enthält 6 bis 8 Proz. eines ätherischen Öls von 0,89 bis 0,91 spez. Gew., zwischen 200 und 300° siedend; etwa 20 Proz. Harz; etwa 70 Proz. Gummi, Pflanzenreste usw.; 2 bis 4 Proz. Wasser und geringe Mengen eines Bitterstoffes. Das Opopanaxöl enthält ein Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, welches sich mit 3 Mol. HCl zu einem bei 80° schmelzenden Hydrochlorid verbindet, sowie geringe Mengen von alkoholartigen Stoffen (Schimmel & Co.). Das Opopanaxharz läßt sich durch successive Behandlung mit Äther, Ammoniak und Alkohol in drei amorphe Harze: α-Panax-Resen: $C^{32}H^{54}O^4$, β-Panax-Resen: $C^{32}H^{52}O^5$, und Pana-Resinotannol: $C^{34}H^{50}O^8$, zerlegen. Bei der trockenen Destillation liefert der Opopanax kein Umbelliferon. Gespannte Wasserdämpfe erzeugen aus dem auf 100° erhitzten Opopanax Chironol: $C^{28}H^{47}.OH$. Letzteres bildet farblose, geruchlose, sublimierbare, bei 176° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und Petroleumäther sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelbroter Farbe und grüner Fluoreszenz (A. Baur).

Umbelliferen-Opopanax von *Opopanax Chironium*, bildet braungelbe Stücke, im Geruch an Levisticum erinnernd. Es enthält 8,3 Proz. ätherisches Öl, 52 Proz. Ferulasäureäther des Oporesitannols (in Äther löslich), 1,9 Proz. Oporesinotannol: $C^{12}H^{14}O^3$, 0,2 Proz. Ferulasäure (s. S. 1217), 33,8 Proz. Gummi, Spuren von Vanillin usw. (A. Knitl).

Euphorbiumharz, *Euphorbium*, ist der erhärtete Milchsaft von *Euphorbia resinifera*, einer in Marokko heimischen Euphorbiacee. Es bildet unregelmäßige, meist mit zwei bis drei Löchern versehene, leicht zerreibliche, gelbliche, undurchsichtige, geruchlose Massen, welche mit den zweistacheligen Blattpolstern, Blütenhüllen, Früchten usw. vermischt sind. Das Euphorbium ist giftig; sein Staub übt gefährlich reizende Wirkungen aus und bewirkt heftiges Niesen. Mit Wasser liefert es keine Emulsion. Die Zusammensetzung des Euphorbiums ist eine wechselnde. Sorgfältig ausgelesene Stücke enthalten nach Flückiger etwa 38 Proz. amorphen, in kaltem Alkohol leicht löslichen Harzes, des Trägers des scharfen Geschmackes, etwa 22 Proz. Euphorbon, 18 Proz. Gummi, 12 Proz. Äpfelsäure und äpfelsaure Salze, etwas kautschukartige Substanz und etwa 10 Proz. anorganische Stoffe. Ätherisches Öl ist in dem Euphorbium nicht enthalten. Nach G. Henke enthält das reine Euphorbium, nach Abrechnung der mechanischen Verunreinigungen (etwa 50 Proz.), 34,6 Proz. Euphorbon, 26,95 Proz. ätherlösliches Harz, 14,25 Proz. ätherunlösliches Harz, 1,1 Proz. Kautschuk, 1,5 Proz. Äpfelsäure, 8,1 Proz. durch Alkohol fällbares Gummi und Salz, 12,3 Proz. durch Alkohol nicht fällbares Gummi und Salz, und 1,2 Proz. in Ammoniak lösliche Salze und organische Substanzen. Nach den Untersuchungen von Tschirch und Paul enthält das Euphorbium weder ätherisches Öl, noch Gummi, so daß dasselbe zu den Gummiharzen nicht zu zählen ist. Der scharfe Stoff des Euphorbiums hat mit den Harzbestandteilen desselben nichts zu tun; es scheint sich dabei um eine den Bitterstoffen ähnliche, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche amorphe Verbindung zu handeln. Nach Tschirch und Paul enthält sonst das Euphorbium, neben äpfelsauren Salzen, etwa 40 Proz. Euphorbon und 21 Proz. amorphe Resene.

Das Euphorbon: $C^{15}H^{24}O$ (Hesse, Orlow), $C^{20}H^{36}O$ (Henke), $C^{27}H^{44}O$ (Ottow), $C^{30}H^{48}O$ (Tschirch, Paul), ist der in Wasser und in kaltem Alkohol unlösliche Teil des Euphorbiums, welcher letzterem am besten durch Petroleumäther entzogen wird. Es kristallisiert in farblosen, geschmacklosen, bei 114 bis 116° schmelzenden Nadeln. Das Euphorbon

zeigt in seinen Reaktionen Ähnlichkeit mit dem Cholesterin. Dasselbe läßt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren und destillieren.

Bei der trockenen Destillation liefert das Euphorbium kein Umbelliferon.

Das Euphorbium findet besonders in der Veterinärpraxis Verwendung. Es enthalte höchstens 10 Proz. Asche und mindestens 50 Proz. in heißem Alkohol lösliche Bestandteile.

In einem als *Gummi Euphorbium* bezeichneten falschen Euphorbium fand Leuchtenberger kleine Mengen von ätherischem Öl, äpfelsaure Salze, amorphe Harzsäuren, amorphes Resen und Pseudoeuphorbon (etwa 25 Proz.).

Das Pseudoeuphorbon: $C^{15}H^{24}O$, bildet farblose, bei 116° schmelzende Kristalle, die in der Kalischmelze Phloroglucin liefern.

Gummigutt, Gutti, *Gummi-Gutti, Gummi Cambogia*, wird aus *Garcinia Morella*, einem in Cambogia, Siam und Cochinchina heimischen Baum, durch Verwunden des Stammes und Auffangen des ausfließenden gelben Saftes in Bambusröhren gewonnen. Es bildet 2 bis 6 cm dicke, walzenförmige oder formlose, spröde Stücke von grünlichgelber Farbe und flachmuscheligem, wachsglänzendem, braungelbem Bruch. Mit 2 Tln. Wasser verrieben, liefert es eine schön gelbe, brennend schmeckende Emulsion, welche sich auf Zusatz von 1 Tl. Salmiakgeist oder Kalilauge in eine klare rotbraune Flüssigkeit verwandelt. In letzterer Lösung rufen Baryum-, Blei-, Kupfer-, Silber- und Zinnoxydulsalze gelbe oder rotgelbe Fällungen hervor. Das Gummigutt enthält 60 bis 80 Proz. eines in Äther mit schön gelber Farbe löslichen sauren Harzes, Cambogiasäure, Gummiguttgelb, 15 bis 25 Proz. Gummi und wechselnde Mengen Wasser und anorganischer Stoffe (Büchner, Christison). Die alkoholische Lösung der Cambogiasäure wird durch Eisenchlorid schwarzgrün gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Cambogiasäure Phloroglucin (s. S. 1120), Brenzweinsäure (s. S. 530), Isouvitinsäure (s. S. 1164), Essigsäure und andere Fettsäuren (Hlasiwetz, Barth). Bei 5- bis 6stündigem Erhitzen mit konzentrierter Natronlauge auf 160 bis 180° soll das Gummiguttgelb nach Tassinari Limonen: $C^{10}H^{16}$, Citral: $C^{10}H^{16}O$, Isouvitinsäure und andere Stoffe liefern.

Das Gummigutt dient als gelbe Wasserfarbe, seltener als Purgiermittel.

Zum Nachweis des Gummigutts in Pillen usw. säure man die zerriebene Masse mit Salzsäure an und schüttele sie hierauf mit Äther aus; der Äther nimmt alsdann eine gelbe Farbe an. Wird hierauf der gelbgefärbte Äther mit Wasser, dem wenig Ammoniak zugefügt ist, geschüttelt, so wird der Äther entfärbt, die wässerige Flüssigkeit dagegen rotgelb gefärbt. Metallsalzlösungen rufen alsdann in derselben gelbe oder rotgelbe Fällungen hervor (s. oben).

IV. Fossile Harze.

Als fossile Harze oder Erdharze bezeichnet man eine Anzahl harzartiger, im Erdboden vorkommender Stoffe, welche zum Teil als Harze vorweltlicher Pflanzen, zum Teil als Verharzungsprodukte des Erdöls zu betrachten sind.

Bernstein.

Syn.: Agtstein, gelbe Ambra, Succinit, *Succinum*.

Der Bernstein ist das Harz vorweltlicher Coniferen, besonders von *Pityoxylon succiniferum* s. *Pinites succinifera*. Derselbe bildete ursprünglich ver-

mutlich ein dem Fichtenharz ähnliches Harz, welches vermöge seiner weichen Beschaffenheit die in dem Bernstein häufig vorkommenden Insekten, Pflanzen und Pflanzenteile einschloß und erst im Laufe der Jahrhunderte durch die Berührung mit dem Wasser seine gegenwärtige Form und Eigenschaften annahm. Dieses fossile Harz findet sich in größeren oder kleineren, rundlichen oder stumpfeckigen Stücken mit rauher Oberfläche besonders an den Küsten der Ostsee (namentlich an der preußischen Küste von Danzig bis Memel), seltener an der Küste Englands, Siziliens, Syriens und Afrikas, sowie in einigen Braunkohlenlagern. Die Gewinnung des Bernsteins geschieht durch Gräberei in den Strandbergen, durch Schöpfen und Fischen am Strande, durch Baggern und durch Tauchen im Meer, sowie auf rein bergmännische Weise. Die Farbe des Bernsteins ist weißlichgelb, gelb, grünlich, rötlich bis braun. Zum Teil ist er vollkommen durchsichtig, zum Teil nur durchscheinend. Sein Bruch ist muschelig, opalartig bis glasglänzend. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 1,05 und 1,10; seine Härte stimmt mit der des Steinsalzes und Gipses überein. Mit Wollenzeug gerieben, wird er negativ elektrisch. Sein Wert schwankt je nach der Größe, der Farbe, der Reinheit und Durchsichtigkeit der Stücke. Die besseren Stücke dienen zur Herstellung von Perlen, sowie von Schmuck- und Luxusgegenständen; die wegen ihrer Kleinheit oder Unreinigkeit zur künstlerischen Verarbeitung ungeeigneten Stücke, sowie die Abfälle finden zu pharmazeutischen Zwecken, zum Räuchern und zur Darstellung von Bernsteinsäure und Bernsteincolophonium (s. S. 520) Verwendung.

In Wasser ist der Bernstein unlöslich; auch Alkohol, Äther, Chloroform und Terpentinöl lösen in der Wärme nur $^1/_5$ bis $^1/_4$ davon auf. Von Dichlorhydrin und Epichlorhydrin wird der Bernstein gelöst. Der Bernstein enthält etwa 70 Proz. eines in Alkohol und Äther unlöslichen Harzes: Bernsteinbitumen oder Succinin, ferner wechselnde Mengen eines in Alkohol und Äther leicht löslichen und eines darin schwer löslichen Harzes, sowie wechselnde Mengen freier Bernsteinsäure und flüchtigen Öls[1]). Die Menge der Aschenbestandteile beträgt nur etwa $^1/_5$ Proz. Die Zusammensetzung des weißen Bernsteins entspricht annähernd der Formel $C^{10}H^{16}O$. Beim Kochen mit Salpetersäure wird der Bernstein zersetzt; es bildet sich eine kleine Menge eines mit dem Laurineencampher in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften übereinstimmenden Camphers; beim Ein-

---

[1]) Nach O. Helm enthält der preußische Bernstein 17 bis 22 Proz. eines in Alkohol löslichen, bei 105° schmelzenden Harzes; 5 bis 6 Proz. eines in Alkohol unlöslichen, aber in Äther löslichen, bei 145° schmelzenden Harzes; 7 bis 9 Proz. in Alkohol und Äther unlöslichen, jedoch in alkoholischer Kalilauge löslichen, bei 175° schmelzenden Harzes; 44 bis 60 Proz. Bernsteinbitumen, welches in allen Lösungsmitteln unlöslich ist, und 3,2 bis 8,2 Proz. Bernsteinsäure.

Nach E. Aweng enthält der Bernstein 30 Proz. alkohollösliche Bestandteile, nämlich 2 Proz. Borneoläther der Succinoabietinsäure und 28 Proz. freier Succinoabietinsäure: $C^{80}H^{120}O^5$, welche durch trockenes Chlorwasserstoffgas aus dieser alkoholischen Lösung als schwach gelbliches, bei 148° schmelzendes, kristallinisches Pulver erhalten wird. Die Succinoabietinsäure ist zweibasisch. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird dieselbe zerlegt in einen zweiatomigen Alkohol, das in Alkohol leicht lösliche, kristallinische, bei 124° schmelzende Succinoabietol: $C^{40}H^{60}O^2$, und die amorphe, einbasische Succinosylvinsäure: $C^{24}H^{36}O^2$. Das in Alkohol unlösliche Succinin (70 Proz.) ist ein Bernsteinsäureäther des Succinoresinols. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge lassen sich daraus 7,8 Proz. Bernsteinsäure und ein amorpher, nur in Ätheralkohol (2 : 1) löslicher Harzalkohol, das Succinoresinol: $(C^{12}H^{20}O)^n$, isolieren.

dampfen der hierbei resultierenden Lösung werden 8 bis 8,5 Proz. Bernsteinsäure erhalten. Die gleiche Menge Bernsteinsäure wird dem Bernsteinpulver auch durch längeres Erwärmen mit konzentrierter Kalilauge entzogen. Beim Erhitzen entwickelt der Bernstein einen eigentümlich gewürzhaften Geruch; er erweicht zunächst, bläht sich auf und schmilzt unter Zersetzung bei 280 bis 290°. Bei der trockenen Destillation des Bernsteins bilden sich Wasser, Bernsteinsäure, Bernsteinöl (s. S. 520 u. 1336), eine geringe Menge flüchtiger Fettsäuren und Bernsteincampher: $C^{10}H^{18}O$ (s. S. 1400), während etwa 70 Proz. geschmolzenen Bernsteins oder Bernsteincolophoniums in Gestalt eines schwarzen, glänzenden, in Terpentinöl und Leinöl löslichen Harzes als Rückstand verbleiben. Infolge eines geringen Schwefelgehaltes (0,2 bis 0,5 Proz.) entwickelt der Bernstein bei der trockenen Destillation etwas Schwefelwasserstoff.

Prüfung. Der Bernstein kann unter Umständen mit dem Copal, der ihm bisweilen täuschend ähnlich sieht, verwechselt werden. Er unterscheidet sich von letzterem Harz durch das Auftreten des eigentümlichen Bernsteingeruches beim stärkeren Reiben, sowie durch die Entwickelung der gewürzhaft riechenden Dämpfe beim Erhitzen oder Anzünden. Wird der Bernstein in einem engen Reagenzglas stark erhitzt, so läßt sich meist in dem Dampf durch Bleipapier die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachweisen. Der Schmelzpunkt der meisten Copalsorten, ebenso der meisten anderen Harze, liegt wesentlich niedriger als der des Bernsteins. Das sicherste Erkennungszeichen des Bernsteins ist der Nachweis der in demselben enthaltenen Bernsteinsäure, da letztere in anderen Hartharzen überhaupt nicht vorkommt. Zu diesem Zweck unterwerfe man den zu prüfenden Bernstein der trockenen Destillation und scheide aus dem Destillat die Bernsteinsäure ab, wie S. 520 erörtert, oder man digeriere den fein gepulverten Bernstein mit Natronlauge, übersättige den filtrierten Auszug mit Salzsäure, verdampfe die geklärte Flüssigkeit zur Trockne und extrahiere den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Über die Erkennung der nach dem Verdunsten des Alkohols zurückbleibenden Bernsteinsäure s. S. 522; vgl. auch unten.

Die durch Zusammenpressen kleiner Bernsteinstücke hergestellten Bernsteinimitationen (Preßbernstein, Ambroid) unterscheiden sich von den naturellen großen Stücken dadurch, daß sie bei der Betrachtung gegen das Licht keine vollständig gleichförmige Beschaffenheit, sowie im polarisierten Lichte lebhafte Interferenzfarben zeigen.

Um Bernstein im Bernsteinlack, einer Auflösung von Bernstein oder Bernsteincolophonium in Firnis und Terpentin, nachzuweisen und denselben hierdurch zu identifizieren, übergießt man 20 ccm davon in einer 300 ccm fassenden Kochflasche mit 50 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. und erwärmt gelinde. Die bald eintretende heftige Reaktion ist durch Abkühlen zu mäßigen, dann aber das Erwärmen und Wiederabkühlen fortzusetzen, bis sich die Harze des Lackes als zähe, fadenziehende Masse abgeschieden haben. Hierauf wird die Salpetersäure, welche jetzt die Bernsteinsäure des Lackes enthält, abgegossen, die Harze mit Wasser abgespült, die Mischung filtriert und unter öfterem Wasserzusatz verdampft. Der verbleibende Sirup wird dann in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit der 10 fachen Menge Äther ausgeschüttelt, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand über Schwefelsäure gestellt. Die nach 12 bis 24 Stunden ausgeschiedenen Kristalle werden gepreßt, nötigenfalls aus Wasser umkristallisiert und schließlich durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften mit Bernsteinsäure identifiziert. Ein Bernsteinlack, der nur aus Bernsteincolophonium

bereitet ist, wird nur sehr geringe Mengen, unter Umständen gar keine Bernsteinsäure liefern (W. Sonne).

Dem Bernstein verwandt ist der Gedanit, der jedoch keine Bernsteinsäure enthält. Die als Glessit, Kranzit, Stantienit, Beckerit, Allingit bezeichneten, bernsteinsäurefreien, fossilen Harze, welche schon äußerlich von dem Bernstein verschieden sind, stammen von anderen Pflanzen ab, als letzterer.

Asphalt. Als Asphalt, Erdpech, Judenpech, Bergteer bezeichnet man ein Erdharz, welches vermutlich durch Verharzung von Erdöl entstanden ist. Der Asphalt kommt nur selten im reinen Zustande vor, häufiger findet er sich als ein Gemengteil verschiedenartiger Gesteine. Als Fundstätten des eigentlichen, naturellen Asphalts sind bekannt das Tote Meer, Palästina, Ägypten, der Asphaltsee auf Trinidad, ein Ort in der Nähe von Havanna und Coxitambo in Peru. In Europa kommt der eigentliche Asphalt kaum vor, wohl aber finden sich an vielen Orten Harze, welche zu demselben in naher Beziehung stehen — Bergteer —. Derartige, dem Asphalt ähnliche Harze, bezüglich harzführende Gesteine (Asphaltsteine) kommen z. B. vor in Pechelbronn und Lobsann im Elsaß, bei Parc und Seyssel an der Rhone, im Traverstale im Kanton Neuenburg und an verschiedenen Orten Braunschweigs, Hannovers und Holsteins. Aus den asphaltführenden Gesteinen wird der Asphalt durch Auskochen mit Wasser und Abschöpfen der an die Oberfläche emporsteigenden harzigen oder öligen Massen gewonnen. Der am Toten Meer usw. vorkommende Asphalt wird seiner Reinheit wegen ohne weiteres als solcher in den Handel gebracht. Der Trinidadasphalt (Trinidaderde) enthält nur etwa 45 Proz. Bitumen, 25 Proz. Wasser und 30 Proz. erdige (mineralische) Bestandteile.

Der reine Asphalt bildet formlose, braunschwarze bis pechschwarze, dichte, spröde, fast geruch- und geschmacklose Massen mit muscheligem, fettglänzendem Bruch. In Wasser ist derselbe unlöslich, auch Alkohol, Äther und Ätzlauge vermögen ihn nur teilweise zu lösen. In Petroleumbenzin und in Terpentinöl ist er vollständig löslich. Schon bei gelinder Wärme wird der Asphalt zähe, gegen 100^0 erweicht er und liefert alsdann bei weiterem, vorsichtigem Erhitzen Wasser und etwas flüchtiges Öl — Petrolen — als Destillationsprodukte. Bei stärkerer Erhitzung tritt eine Zersetzung der nicht flüchtigen Bestandteile, des sogenannten Asphaltens, ein, indem unter Zurücklassung einer porösen Kohle ein teerartig riechendes, im wesentlichen aus Terpenen bestehendes Öl — *Oleum Asphalti* — überdestilliert. Angezündet, verbrennt der Asphalt mit leuchtender Flamme unter Entwickelung eines bituminösen Geruchs. Die Zusammensetzung des Asphalts der verschiedenen Fundorte ist eine sehr verschiedene; während einzelne Sorten nur aus Kohlenwasserstoffen bestehen, enthalten andere noch wechselnde Mengen von Sauerstoff, sowie auch geringe Mengen von Stickstoff und Schwefel.

Der Asphalt dient zur Herstellung von Lacken und Firnissen, zur Imprägnierung von Dachpappe, sowie zur Herstellung von Asphaltpflaster. Zu letzterem Zwecke dienen außer Trinidadasphalt bisweilen auch die pechartigen Destillationsrückstände des Steinkohlenteers und auch des Braunkohlenteers — künstlicher Asphalt —, welche in ihren physikalischen Eigenschaften und in ihren Löslichkeitsverhältnissen dem natürlichen Asphalt sehr ähnlich sind. Diese künstlichen Asphalte sind jedoch weniger hart und elastisch und infolgedessen auch speziell bei der Verwendung zur Herstellung von Asphaltpflaster weniger dauerhaft, als die naturellen Asphalte.

Bei der Herstellung des Asphaltpflasters bringt man entweder fein gemahlenen Asphaltstein direkt auf eine trockene Betonschicht und stampft ihn mit heißen Schlägern oder Walzen fest: Stampfasphalt —, oder man schmilzt Asphaltmastix (ein durch Zusammenschmelzen von ausgeschmolzenem Erdbitumen mit gemahlenem Asphaltstein hergestelltes Gemisch) mit Kies zusammen und trägt den flüssigen Brei auf: Gußasphalt.

Zu den fossilen Harzen zählt ferner eine Anzahl harzartiger Stoffe, welche bisweilen in Braunkohlen-, Steinkohlen- und Torflagern, sowie in bituminösen Schiefern und fossilen Hölzern vorkommen, z. B. der Retinit, der Retinasphalt, der Ixolyt, das Hartin, der Ambrit, das Pyroretin, das Xyloretin, der Helenit und andere. Über die chemische Natur letzterer Erdharze ist jedoch bisher wenig oder gar nichts bekannt. Der Siegburgit ist ein fossiler Storax.

G. Harzhaltige Pflanzensäfte.

Als harzhaltige Pflanzensäfte mögen im nachstehenden einige arzneilich angewendete Stoffe eine Besprechung finden, welche durch Eindickung von Säften, die teils freiwillig, teils unfreiwillig aus Pflanzen fließen, gewonnen werden. Dieselben sind zu betrachten als Gemenge von Harzen mit in Wasser löslichen Substanzen, wie z. B. Extraktivstoffen, Bitterstoffen, Gerbstoffen usw.

Aloe.

Die Aloe ist der freiwillig oder bei künstlicher Wärme eingedickte Saft der Blätter verschiedener Spezies der der Familie der Liliaceen angehörenden Gattung Aloe, welche besonders im Gebiet des Roten Meeres, an der Süd- und Ostküste Afrikas heimisch ist und in Ost- und Westindien kultiviert wird. Das Aussehen der Aloe ist je nach der Pflanzenspezies und der Art der Gewinnung ein sehr verschiedenes. Je nachdem das Eindicken des Aloesaftes rasch oder langsam geschieht, erscheint die resultierende Aloe als undurchsichtige, etwas kristallinische oder als durchscheinende, amorphe Masse. Diese Sorten stimmen jedoch in dem eigentümlich aromatischen Geruch, in dem intensiv bitteren Geschmack und ihrer stark abführenden Wirkung überein. Die Bestandteile der Aloe zeigen je nach der Abstammung derselben kleinere oder größere Verschiedenheiten. In Deutschland und in den benachbarten Ländern ist vorzugsweise die durchscheinende, von *Aloe ferox*, *A. africana*, *A. vulgaris*, *A. spicata*, *A. lingua* und anderen Aloearten des Kaplandes abstammende *Aloe lucida* im arzneilichen Gebrauch: Kap-Aloe. Dieselbe bildet eine dunkelbraune, leicht in großmuschelige, glasglänzende Stücke und in durchsichtige, scharfkantige, rötliche bis hellbraune Splitterchen zerbrechende Masse. Sie besitzt einen eigentümlichen, safranartigen Geruch und einen intensiv bitteren Geschmack. Die Kap-Aloe ist amorph; bei mikroskopischer Betrachtung enthält dieselbe keine Kristalle. Über Ätzkalk völlig ausgetrocknet, liefert sie ein gelbes, bei 100° nicht zusammenfließendes Pulver. Wasserhaltige Aloe erweicht bei der Wärme des Wasserbades, und zwar um so mehr, je größer ihr Wassergehalt ist. Die Aloe löst sich in der doppelten Menge kochenden Wassers zu einer

klaren, braunschwarzen Flüssigkeit auf, aus welcher sich jedoch in der Kälte oder bei weiterer Verdünnung mit Wasser das gelöste Harz wieder abscheidet. In der fünffachen Menge Alkohol löst sie sich vollkommen klar in der Kälte auf, wogegen sie in Chloroform vollständig, in Äther, Benzol, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich ist. Von Ätzammoniak, sowie von Natronlauge wird die Aloe klar gelöst. Die Kap-Aloe enthält Spuren von ätherischem Öl; Aloin (s. dort); in Wasser lösliches, amorphes, nicht näher bekanntes Aloebitter oder Aloetin (50 bis 60 Proz.); in Wasser unlösliches, nicht bitter schmeckendes Aloeharz (25 bis 30 Proz.), und glycosidartige, bei der Hydrolyse Emodin oder andere Anthrachinonderivate liefernde Stoffe: Anthraglycoside, sowie auch kleine Mengen von Emodin (s. S. 1255), Wasser, Eiweißstoffen und anorganischen Salzen.

Das Aloeharz der Kap-Aloe besteht nach G. Pedersen aus dem Paracumarsäureäther des Aloeresinotannols, das Harz der Barbados-Aloe aus dem Zimtsäureäther des Aloeresinotannols. Dem Aloeresinotannol soll die Formel $C^{22}H^{24}O^{4}(OH)^{2}$ zukommen. Die wässerige Lösung der Aloe besitzt schwach saure Reaktion; verdünnte Schwefelsäure verursacht darin eine Trübung, Gerbsäure und Bleiacetat eine graugelbe Fällung. Durch Ätzalkalien wird die wässerige Aloelösung dunkelbraun, durch Eisenchlorid schwarz gefärbt. Borax ruft in der wässerigen Lösung (1 : 1000) der meisten Aloearten eine grünliche Fluoreszenz, Bromwasser einen starken, gelblichen Niederschlag hervor.

Durch anhaltendes Kochen der Kap-Aloe mit verdünnter Schwefelsäure (100 Tle. Aloe, 200 Tle. Wasser, 16 Tle. konzentrierter Schwefelsäure) wird Paracumarsäure (s. S. 1217), durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure werden Aloetinsäure: $C^{14}H^{4}(NO^{2})^{4}O^{2} + H^{2}O$, Chrysaminsäure (siehe S. 1247 u. 1251), Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf Socotrina-Aloe entstehen, unter Entwickelung von Wasserstoff, Orcin (s. S. 1114), Paraoxybenzoesäure (s. S. 1185), Oxalsäure, flüchtige Fettsäuren, sowie die bei 115° schmelzende, in, in Wasser schwer löslichen Nadeln kristallisierende Alorcinsäure: $C^{6}H^{2}(CH^{3})^{2}(OH)CO.OH + H^{2}O$ (Hlasiwetz, Weselsky). Wird Aloe mit Ätzkalk der trockenen Destillation unterworfen, so geht eine ölige Flüssigkeit — Aloisol — über, welche nach Rembold aus einem Gemenge von Xylenol: $C^{6}H^{3}(CH^{3})^{2}.OH$, Aceton und Kohlenwasserstoffen besteht. Sättigt man einen wässerigen Aloeauszug mit Chlor, so entsteht neben anderen Produkten auch Tetrachlorchinon: $C^{6}Cl^{4}O^{2}$ (Chloranil). Bromwasser ruft selbst in sehr stark verdünnter wässeriger Aloelösung noch eine gelbe Trübung oder Fällung hervor. Über weitere Zersetzungsprodukte der Aloe s. Aloin.

Aloereaktionen. Chemische Reaktionen, die allen Aloesorten zukommen, gibt es wenige. Wohl bei den meisten Aloesorten zeigt die wässerige Lösung (1 : 1000) auf Zusatz von 5 Proz. Boraxpulver eine grüne Fluoreszenz (Schoutoten). Alle Aloesorten sollen nach Hirschsohn folgende Reaktion zeigen: 10 ccm wässeriger Aloelösung, versetzt mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (von 2 Proz.), zeigen beim Aufkochen eine intensiv himbeerrote Färbung. Die Gegenwart von Alkohol, Mineralsäuren und Ätzalkalien vermindert jedoch bisweilen die Schärfe dieser Reaktion. Über die Bornträgersche Aloereaktion siehe unten.

Werden 10 ccm einer wässerigen, bis fast zur Farblosigkeit (1 : 1000) verdünnten Aloelösung mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 20) versetzt, so tritt bei Kap- und Socotrina-Aloe eine gelbe Färbung ein: Klungesche Reaktion. Auf weiteren Zusatz von etwas Chlornatrium-

lösung und darauf folgendes gelindes Erwärmen tritt bei Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloe eine Rotfärbung ein (Heuberger). Offizinelle Aloe und offizinelles Aloeextrakt liefern diese Reaktion nicht; auch zum Nachweis der Aloe in Gemischen, zusammengesetzten Tinkturen usw. ist diese Reaktion unzuverlässig. Versetzt man ferner obige, Kupfersulfat enthaltende Aloelösung mit etwas verdünnter Blausäure oder mit etwas Bittermandelwasser, so tritt bei Barbados- und Curaçao-Aloe eine Rotfärbung ein.

Die Aloe dient als Abführmittel, sowie zur Herstellung von wässerigem Aloeextrakt, von Aloetinktur, von bitteren Elixieren usw.

Prüfung. Die offizinelle Aloe (Kap-Aloe) soll glasglänzende, nicht kristallinische Stücke bilden, welche sich in der 12fachen Menge siedenden Wassers fast klar auflösen. In 5 Tln. Alkohol von 90 Proz. soll sich die Aloe beim Erwärmen klar lösen. Beim Erkalten scheidet die wässerige Aloelösung etwa 60 Proz. wieder aus, wogegen die alkoholische Lösung auch beim Erkalten klar bleibt.

Von den Bestandteilen der Aloe ist nur das Harz gänzlich unwirksam, wogegen das Aloin, das Aloe-Emodin und die Anthraglycoside purgierend wirken. Von allen Aloesorten enthält die Kap-Aloe die größte Menge von physiologisch wirksamen Bestandteilen, nämlich in trockenem Zustande 16 Proz. Aloin, 59 Proz. andere, Chrysaminsäure liefernde Substanzen, 6,2 Proz. Stoffe, die in Chloroform und in Methylalkohol löslich sind und 18,8 Proz. Harze. Uganda-Aloe enthält 19,6 Proz., Barbados-Aloe 27,6 Proz., Curaçao-Aloe 33,4 Proz., Socotrina-Aloe 63,4 Proz. Harze (Tschirch, Hoffbauer).

Gute Kap-Aloe kennzeichnet sich zunächst durch die vollständige amorphe Beschaffenheit und das Fehlen der Heubergerschen Reaktion (s. oben). Wird Aloe mit Chloroform oder mit Äther zum Sieden erhitzt, so zeige das Lösungsmittel nur schwach gelbe Färbung, auch hinterlasse der ätherische Auszug beim Verdunsten nur einen sehr geringen, gelben, zähen Rückstand.

Zur quantitativen Bestimmung der wirksamen Bestandteile übergieße man 5 g Aloe in einem Kölbchen mit 5 ccm Methylalkohol, lasse unter zeitweiligem Umschwenken zwei Stunden lang stehen und erhitze dann am Rückflußkühler auf 50 bis 60°. Hierauf füge man unter Umschütteln 30 ccm Chloroform zu, lasse $1/2$ Stunde lang absetzen und filtriere die Lösung durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen (K). Das ungelöst gebliebene Harz werde alsdann noch viermal mit Methylalkohol und Chloroform in obiger Weise behandelt und die Auszüge durch dasselbe Filter in das gewogene Kölbchen (K) filtriert und ebenso wie der erste Auszug durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit. Der Gesamtrückstand sei gelb gefärbt und betrage nach dem Trocknen bei 100° nicht weniger als 4 g (Tschirch, Hoffbauer).

Beim Übergießen eines Aloesplitters mit Salpetersäure von 25 Proz. bilde sich innerhalb 3 Minuten keine rote, sondern nur eine schwach grünliche Zone: andere Aloesorten. Der Wassergehalt der Aloe übersteige 5 Proz., der Aschengehalt 1,5 Proz. nicht.

Zum Nachweis der Aloe in Elixieren, Likören usw. schüttelt man eine Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit, nachdem der Alkohol durch Verdunsten bei mäßiger Wärme entfernt ist, mit dem doppelten Volum Benzol tüchtig durch und fügt alsdann zu dem klar abgegossenen, gelblich gefärbten Auszug einige Tropfen konzentrierten Salmiakgeistes. Erwärmt man hierauf unter leichtem Schütteln letztere Flüssigkeit, so färbt sich das

Ammoniak bei Gegenwart von Barbados-, Kap- oder Socotrina-Aloe schön violettrot. Auf Zusatz einer Säure verschwindet die rote Färbung, um jedoch nach der Abstumpfung durch ein Alkali wieder zu erscheinen. Nach Bornträger kann mittels dieser Reaktion Aloe noch in einer Verdünnung von 1:5000 nach kräftigem, etwa 5 Minuten währendem Schütteln mit Benzol nachgewiesen werden. Die Gegenwart anderer Bitter- und Farbstoffe in der zu untersuchenden Flüssigkeit, ausgenommen *Senna*, *Frangula*, *Rheum* und *Spina cervina*, die sich ähnlich der Aloe verhalten, beeinträchtigt diese Reaktion nicht (vgl. Bitterstoffe). Diese Reaktion ist auf die Gegenwart von Emodin und verwandter Verbindungen zurückzuführen: Methyloxyanthrachinonreaktion.

Kino. Das Kino ist der ohne Anwendung von künstlicher Wärme eingetrocknete Saft von *Pterocarpus Marsupium*, eines in Indien, besonders an der Malabarküste und auf Ceylon wachsenden Baumes aus der Familie der Leguminosen. Dasselbe bildet kleine, scharfkantige, leicht zerreibliche, glänzende, dunkelbraune bis schwarze Bruchstücke, die an den Kanten mit rubinroter Farbe durchscheinend sind. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, von kochendem Wasser und von Alkohol wird es dagegen fast vollständig gelöst zu einer dunkelroten, sauer reagierenden, sehr herbe und adstringierend schmeckenden Flüssigkeit. Die Lösungen des Kino gelatinieren häufig bei längerer Aufbewahrung. Die heiße wässerige Kinolösung scheidet beim Erkalten einen rotbraunen Niederschlag ab; dieselbe wird durch die Salze der Schwermetalle, durch Chromate und auch durch Mineralsäuren gefällt. Das Kino enthält als Hauptbestandteil (75 bis 80 Proz.) rotbraune, amorphe Kinogerbsäure, welche durch verdünnte Mineralsäuren aus der wässerigen Kinolösung abgeschieden und durch Eisenchlorid dunkelgrün gefällt wird. Durch längeres Kochen mit Mineralsäuren wird sie in Traubenzucker und unlösliches Kinorot gespalten. Außer Kinogerbsäure enthält das Kino etwas Kinorot, ferner geringe Mengen von Brenzcatechin, von Kinoin: $C^{14}H^{12}O^{6}$ (1,5 Proz.), von Wasser, von Extraktivstoffen und von anorganischen Salzen (bis 2 Proz.). Das Kinoin bildet farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche Prismen, deren Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt wird. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird es in Chlormethyl, Brenzcatechin und Gallussäure gespalten, so daß es seiner Konstitution nach vielleicht als Gallussäure-Brenzcatechin-Methyläther aufzufassen ist (Etti). Bei 130° verwandelt sich das Kinoin unter Wasserabspaltung in eine amorphe, rote, vielleicht mit dem Kinorot identische Masse $C^{28}H^{22}O^{11}$. Mit Ätzkali geschmolzen, liefert das Kino nach Hlasiwetz etwa 9 Proz. Phloroglucin.

Das Kino findet beschränkte arzneiliche Anwendung.

Die Eucalyptusarten Australiens, besonders *Eucalyptus hemiphloia*, *E. calophylla* und *E. Angophora lanceolata*, liefern ein dem Kino ähnliches Exsudat. Die heiße wässerige Lösung dieses Kino erleidet beim Abkühlen eine starke Trübung infolge Ausscheidung von Aromadendrin und Eudesmin. Zur Gewinnung dieser Stoffe, welche eine gewisse Ähnlichkeit mit Catechin haben, wird das gepulverte Kino mit wenig Wasser erwärmt und diese Masse nach dem Erkalten wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Der Verdunstungsrückstand dieser Auszüge wird alsdann aus Alkohol umkristallisiert.

Aromadendrin: $C^{29}H^{26}O^{12} + 3H^{2}O$, Aromadendrinsäure, bildet feine, bei 216° schmelzende Nadeln. Dasselbe ist wenig löslich in Wasser, unlöslich in Chloroform. Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt geht es in Kinogelb über. Mit Schwefelsäure liefert es eine braune, mit Salpetersäure eine karmoisinrote Färbung.

Eudesmin: $C^{26}H^{30}O^{8}$, kristallisiert in schwach süß schmeckenden, bei 99° schmelzenden Rhomben. Schwefelsäure löst es mit brauner, allmählich in Purpurrot übergehender, Salpetersäure mit gelber Farbe (Maiden, Smith).

Catechu, *Terra japonica*. Das Catechu wird in Ostindien, besonders Pegu, durch Auskochen des Kernholzes von *Acacia Catechu*, seltener von *Acacia Suma*, und Eindampfen des auf diese Weise erzielten wässerigen Extraktes gewonnen. Das Catechu von Pegu bildet eine undurchsichtige, an der Oberfläche spröde, im Innern bisweilen noch weiche Masse, die häufig mit Blattstücken durchsetzt ist. Vollständig ausgetrocknet, zeigt es einen glänzenden, muscheligen, schwarzbraunen Bruch. In kaltem Wasser ist das Catechu nur zum Teil löslich; es liefert einen weißlichen, kristallinischen Bodensatz (Catechin) und eine dunkelbraune Lösung (Catechugerbsäure). In kochendem Wasser und in Alkohol ist es, abgesehen von beigemengten Unreinigkeiten, fast vollständig löslich. Das Catechu enthält nach Hlasiwetz, Löwe u. a. als Hauptbestandteile Catechugerbsäure (etwa 50 Proz.) und Catechin: $C^{15}H^{14}O^{6} + 4H^{2}O$; außer wechselnden Mengen von Wasser, Extraktivstoffen und anorganischen Salzen enthält es ferner eine geringe Quantität von Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$, und von sogenanntem Catechurot. Bei der trockenen Destillation liefert das Catechu Brenzcatechin (s. S. 1103), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 1120) und Protocatechusäure (s. S. 1191). Eisenchlorid ruft in der verdünnten, alkoholischen Lösung des Pegu-Catechu zunächst eine grüne Färbung hervor, die jedoch rasch in Braun übergeht. Der hierdurch allmählich sich abscheidende Niederschlag färbt sich mit Ätzalkalien blauviolett.

Die Catechugerbsäure: $C^{15}H^{12}O^{6}$? (Löwe), der in kaltem Wasser lösliche Bestandteil des Catechu, bildet eine rötliche, amorphe, stark adstringierend schmeckende Masse, welche leicht in kaltem Wasser, Alkohol und Ätheralkohol, nicht in Äther löslich ist. Sie scheint aus dem Catechin durch Abspaltung von Wasser (bei 160 bis 170°) gebildet zu werden. Bei längerem Kochen unter Luftzutritt wird die wässerige Lösung der Catechugerbsäure unter Abscheidung braunroter, amorpher Massen zersetzt. Auch beim Kochen mit verdünnten Säuren erleidet sie eine ähnliche Zersetzung, und zwar, wie es scheint, unter gleichzeitiger Bildung von Traubenzucker. Die Catechugerbsäure fällt Alkaloide, Eiweiß- und Leimlösung und verbindet sich mit der tierischen Haut zu einer lederartigen Masse. In ihrer wässerigen Lösung bewirkt neutrales Eisenchlorid eine schmutzig grüne, ein Gemisch aus Eisenchlorid und Natriumacetat eine graublaue, Kupferacetat eine gelbbraune, Zinkacetat eine gelblichweiße, Kaliumdichromat eine rotbraune Fällung. Quecksilberoxydul-, Gold-, Silber- und Platinsalze werden durch Catechugerbsäure reduziert. In Säuren ist die Catechugerbsäure unlöslich, daher kann dieselbe hierdurch, namentlich durch Mineralsäuren, aus ihren Lösungen gefällt werden.

Catechin: $C^{15}H^{14}O^{6} + 4H^{2}O$ oder $C^{15}H^{9}O(OH)^{5} + 4H^{2}O$, nach Kostanecki und Tambor (Catechinsäure, Catechusäure), der in kaltem Wasser schwer lösliche Bestandteil des Catechu, ist auch im Gambir, in dem Holz von *Swietenia Mahagoni* (Cazeneuve) und von *Anacardium occidentale*, in der *Pasta Guarana* (Kirmse), sowie vielleicht auch im Waldmeister (Schwarz) enthalten. Dasselbe wird dargestellt durch wiederholte Umkristallisation des in Wasser schwer löslichen Teiles des Catechu aus kochendem Alkohol oder aus Essigäther, unter Anwendung von Tierkohle. Das Catechin kann dem gepulverten, mit der gleichen Gewichtsmenge Seesand vermischten Catechu durch 15- bis 18stündige Extraktion mit Äther im

Soxhletschen Apparate entzogen werden. Das Ätherextrakt ist dann durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, zu reinigen.

Das Catechin bildet weiße, seidenglänzende, adstringierend schmeckende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1100 bis 1200), leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Im lufttrockenen Zustande schmilzt es bei 96°, exsikkatortrocken (+ $H^{2}O$) bei 176°, wasserfrei (bei 100° getrocknet) bei 210° (Clauser). Im feuchten Zustande, besonders bei Gegenwart von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, wird es leicht unter Färbung oxydiert. Eine Lösung des Catechins in Kalilauge färbt sich daher infolge einer Aufnahme von Sauerstoff allmählich schwarz, seine Lösung in Alkalicarbonat allmählich rot. Oxydhaltige Eisenvitriollösung färbt die wässerige Lösung des Catechins blaugrün bis blauschwarz, Eisenoxydsalzlösung intensiv grün. Leimlösung und Alkaloidlösungen werden durch Catechin nicht gefällt, dagegen reduziert es Quecksilberoxydul-, Silber-, Gold- und Platinsalze. Obschon die wässerige Lösung des Catechins schwach sauer reagiert, bildet es mit Basen doch keine konstanten Verbindungen. Bei der trockenen Destillation liefert es Brenzcatechin (s. S. 1103), beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin (s. S. 1120) und Protocatechusäure (s. S. 1191).

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid liefert das Catechin Pentaacetylcatechin: $C^{15}H^{9}O(O.C^{2}H^{3}O)^{5}$, vom Schmelzp. 130°. Dimethylsulfat führt es in Tetramethylcatechin: $C^{15}H^{9}O(OH)(O.CH^{3})^{4}$, über; weiße, bei 142 bis 143° schmelzende Nadeln. Durch Chromsäure wird letzteres in das in orangegelben, bei 210° schmelzenden Nadeln kristallisierende Trimethylcatechon: $C^{15}H^{9}O^{4}(O.CH^{3})^{3}$, verwandelt, welches durch $KMnO^{4}$ zu Veratrumsäure (s. S. 1192) oxydiert wird.

Das Catechin ist ein Abkömmling des Dihydrocumarons (Cumaran), welches aus Cumaron (s. S. 1216) durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung entsteht; Siedep. 189°.

Cumaron $C^{6}H^{4}<^{O}_{CH}\geqslant CH$ Cumaran $C^{6}H^{4}<^{O}_{CH^{2}}>CH^{2}$

```
                                                  CH
         OH                               HO.C⁄  ⟍C———O⟍
         .                                    |    ||     ⟩CH²
       ⁄C——CH⟍                                 |    ||    ⁄
HO.C⟨          ⟩C—CH(OH)—C⟍          ⁄C—CH²⁄
       ⟍CH=CH⁄                                ⟍  ⁄
                                                C
                                                .
                                                OH
```

Catechin.

Das Catechu findet in der Färberei und Gerberei, seltener zu arzneilichen Zwecken, Verwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Catechu ergibt sich durch das Äußere, den möglichst geringen Wasser- und Aschengehalt (letzterer übersteige 5 Proz. nicht wesentlich), sowie die Löslichkeit in kochendem Wasser und in Alkohol. Der in siedendem Wasser und in siedendem Alkohol unlösliche Teil des Catechu betrage nach dem sorgfältigen Auswaschen mit diesen Lösungsmitteln und darauffolgendem Trocknen bei 100° nicht wesentlich mehr als je 15 Proz.

Dem Catechu sehr ähnlich ist das Gambir oder das Gambir-Catechu, welches in Hinterindien und auf den Sundainseln durch Auskochen der Blätter und der jungen Triebe von *Uncaria Gambir* gewonnen wird. Dasselbe scheint dieselben Bestandteile zu enthalten wie das Catechu. Nach Gautier ist das

Catechin des Gambir jedoch ein Gemenge von drei kristallisierbaren Stoffen, nach A. G. Perkin von drei Isomeren der Formel $C^{15}H^{14}O^{6}$, die sich im Wassergehalt und im Schmelzpunkt voneinander unterscheiden. Die Grünfärbung, welche Eisenchlorid in der verdünnten, alkoholischen Lösung des Gambir-Catechu hervorruft, ist beständiger als die, welche bei Pegu-Catechu eintritt.

Versetzt man 3 g Gambir-Catechu mit 25 ccm Normal-Kalilauge, 100 ccm Wasser und 50 ccm Petroleumbenzin von 0,70 spez. Gew. und schüttelt die Mischung einige Male um, so zeigt die Benzinschicht eine intensiv grüne Fluoreszenz. Pegu-Catechu zeigt diese Reaktion nicht (K. Dieterich).

Lactucarium. Als Lactucarium wird der eingetrocknete Milchsaft mehrerer Lactucaarten arzneilich angewendet. Das deutsche Lactucarium, *Lactucarium germanicum*, wird aus *Lactuca virosa*, das französische Lactucarium, *Lactucarium gallicum*, aus *Lactuca sativa* gewonnen. Das deutsche Lactucarium bildet schwer zerreibliche, unregelmäßige, gelblichbraune, narkotisch riechende, kratzend bitter schmeckende Stücke, welche auf dem Bruch schmutzig weiß und wachsglänzend erscheinen. In Wasser, Alkohol und Äther ist es nur teilweise löslich. In der Wärme erweicht es, ohne jedoch zu schmelzen. Das deutsche Lactucarium enthält etwa 8 Proz. anorganische Stoffe, bis 1 Proz. freie Oxalsäure, geringe Mengen von Mannit (2 Proz.), Asparagin, Lactucasäure (?), Lactucin: $C^{11}H^{14}O^{4}$, Eiweiß, Harzen und Lactucopikrin (?). Die Hauptmenge (bis zu 66 Proz.) des Lactucariums macht das Lactucon oder Lactucerin aus.

Das Lactucin: $C^{11}H^{14}O^{4}$, welches neben dem wenig bekannten, bitter schmeckenden, amorphen Lactucopikrin und der ebenso wenig charakterisierten Lactucasäure (vielleicht nur ein Gemisch von Lactucin mit Bernsteinsäure oder Oxalsäure) sich in dem heißen, wässerigen Auszug des deutschen Lactucariums befindet, kristallisiert in glänzenden, neutral reagierenden, bitter schmeckenden, in Wasser schwer löslichen Blättchen (Kromeyer).

Das Lactucon oder Lactucerin: $C^{23}H^{36}O^{2}$, wird dem Lactucarium am besten durch Petroleumäther entzogen. Nach wiederholter Umkristallisation aus kochendem Alkohol bildet es weiße, geruch- und geschmacklose, bei 184° schmelzende, indifferente Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = +50^0$. Durch Kochen mit verdünnter, alkoholischer Kalilauge wird es in Essigsäure und Lactucol: $C^{21}H^{34}O$, gespalten. Letzteres bildet weiße, bei 154,5° schmelzende Nadeln. Brom führt das Lactucon in Schwefelkohlenstofflösung in ein in Nadeln kristallisierendes Dibromid über: $C^{23}H^{36}Br^{2}O^{2}$ (Sperling).

Das französische Lactucarium enthält ein Lactucon: $C^{14}H^{24}O$ (Gallactucon), welches in mikroskopisch kleinen, bei 296° schmelzenden Nadeln kristallisiert, deren prozentische Zusammensetzung nach Franchimont mit der des Lactucons aus *Lactuca virosa* übereinstimmt. Ob beide Verbindungen identisch oder nur isomer sind, ist unentschieden. Das Lactucon aus französischem Lactucarium soll durch Einwirkung von $P^{2}S^{5}$ in einen gegen 250° siedenden Kohlenwasserstoff $C^{14}H^{22}$ verwandelt werden.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Lactucariums ergibt sich durch das Äußere (s. oben), den narkotischen Geruch und den Aschengehalt, welcher 10 Proz. nicht übersteigen darf.

Lactuca muralis soll nach Wright in allen Teilen geringe Mengen eines mydriatisch wirkenden Alkaloids enthalten. Für *Lactuca virosa* hat sich die entsprechende Angabe Dymonds bisher nicht bestätigt.

Gatha-Adjak, Ardisinharz, ist der eingetrocknete Milchsaft von *Ardisia fuliginosa*, einer javanischen Myrsinacee. Dasselbe bildet eine rot

braune, geruch- und geschmacklose, harzige Masse, welche unlöslich in siedendem Wasser, löslich in heißem Alkohol ist. Die heiße, alkoholische Lösung scheidet beim Erkalten ein orangegelbes Pulver ab, während ein orangerot gefärbtes Weichharz in Lösung bleibt. Letzteres löst sich in Kalilauge und in Sodalösung mit blau-violetter Farbe. Die aus diesem Harz isolierten amorphen Stoffe, welche als α- und β-Ardisiol, sowie als Oxyardisiol bezeichnet werden, sind bisher wenig charakterisiert. Es scheint sich dabei um Anthrachinonabkömmlinge zu handeln (Greshoff, Sack).

H. Kautschuk und Guttapercha.

Kautschuk.

Federharz, *Gummi elasticum.*

Geschichtliches. Das Kautschuk wurde zuerst i. J. 1736 von De la Condamine als der eingetrocknete Milchsaft eines in Brasilien heimischen Baumes nach Europa gebracht. Später wurden von Fresneau, Fuset Aublet, J. Howison, Roxburgh u. a. kautschukliefernde Pflanzen auch in anderen Ländern entdeckt. 1770 empfahl Pristley das Kautschuk zum Auslöschen von Bleistiftstrichen. Die eigentliche Kautschukindustrie entfaltete sich erst, als man nach den Beobachtungen von Lüdersdorf (1832), Haywart, Goodyear (1839), Hancock (1842) und Parkes (1846) lernte, dem Kautschuk durch Vulkanisieren die Klebrigkeit und die Veränderlichkeit der Elastizität zu benehmen.

Obschon das Kautschuk sich in dem Milchsaft vieler Pflanzen vorfindet, so gibt es doch nur wenige, in denen es in solcher Menge vorkommt, daß dasselbe mit ersprießlichem Erfolg daraus gewonnen werden könnte. Folgende baumartige Pflanzen dienen gegenwärtig besonders zur Gewinnung des Kautschuks: *Siphonia elastica, S. brasiliensis* und andere Euphorbiaceen Brasiliens, Guyanas und Zentralamerikas; *Urceola elastica* (Ostindien), *Vahea gummifera* (Madagaskar); *Hancornia speciosa* (Südbrasilien), *Willughbeia edulis* (Ostindien); *Kixia elastica*, *Mascarenhasia elastica*, *Landolphia owariense* (Afrika) und andere Apocyneen; *Ficus elastica*, *Ficus indica* (Ostindien), *Castilloa elastica* und andere Pflanzen der Familie der Artocarpeen. Die in Deutschland einheimischen, Milchsaft enthaltenden Pflanzen enthalten nur geringe Mengen von Kautschuk, z. B. *Sonchus oleraceus* 0,25 Proz.

Das Kautschuk wird zurzeit vorwiegend nur von wildwachsenden Pflanzen gewonnen, jedoch hat in der Neuzeit der stetig wachsende Konsum die Kultur von kautschukliefernden Pflanzen veranlaßt. Besonders sollen kautschukliefernde Euphorbiaceen (Hevea, Manihot) hierzu geeignet sein. Solche Kulturen finden sich auf Ceylon, in Assam und Malakka, in Deutsch-Ost- und Westafrika, in Kamerun, im Kongogebiet, auf Samoa und Neuguinea, in Niederländisch Indien usw.

Zur Gewinnung des Kautschuks wird der durch Verwundung der genannten und noch vieler anderer Bäume und Schlinggewächse ausfließende weiße Milchsaft, in welchem sich das Kautschuk in emulsionsartiger Verteilung (bis zu 30 Proz.) befindet, auf sehr verschiedene Weise behandelt. In Brasilien wird der Milchsaft entweder schichtenweise auf tönerne Flaschen, Töpfe oder ähnliche Gefäße oder auf Holzspaten, die mit einer Tonschicht bedeckt sind, aufgestrichen und alsdann am Feuer getrocknet, oder man gießt

den Saft nur auf dicke Tonplatten, welche die wässerigen Anteile aufsaugen, oder überläßt ihn endlich in flachen Gefäßen dem freiwilligen Austrocknen (Speckgummi). An anderen Orten setzt man den Milchsaft, mit Wasser verdünnt oder im unverdünnten Zustande, der Einwirkung der Luft aus, sammelt das allmählich als Rahm sich abscheidende Kautschuk und trocknet letzteres nach dem Abpressen bei gewöhnlicher Temperatur. Die Abscheidung des Kautschuks aus dem Milchsaft kann durch Aufkochen oder durch Zusatz von Alaun, Kochsalz oder wenig Alkohol noch beschleunigt werden.

Ob das Kautschuk in dem Milchsaft der kautschukliefernden Pflanzen bereits in der Form enthalten ist, wie dasselbe als technisches Kautschuk verwendet wird, ist zweifelhaft. Harries konnte aus dem frischen Milchsaft (Latex) sizilianischer Ficusarten durch Ausschütteln mit Äther und Verdunsten des Lösungsmittels einen hellgelben Sirup isolieren, welcher bei der Aufbewahrung zum Teil kristallisierte. Durch Behandlung mit Alkohol ließ sich dieses Produkt trennen in eine weiße, plastische, in Alkohol unlösliche Masse: $(C^{10}H^{16})^n$, und in eine kristallisierbare, in Alkohol lösliche Verbindung. Die Löslichkeit der plastischen Masse in Äther verminderte sich merklich, je mehr sie von der sauerstoffhaltigen Beimengung befreit wurde. N^2O^3 verwandelte dieselbe in ein Nitrosit: $(C^{10}H^{15}N^3O^7)^2$, welches mit dem aus Para-Kautschuk dargestellten (s. unten) in den Eigenschaften übereinstimmte.

Das Kautschuk kommt somit in dem Milchsafte jener Ficusarten in einer Form vor, die sich zunächst in den Löslichkeitsverhältnissen von dem technischen Kautschuk unterscheidet. Die allmähliche Veränderung der Löslichkeitsverhältnisse dürfte auf ein durch Polymerisation bedingtes Ansteigen der Molekulargröße zurückzuführen sein.

Die sauerstoffhaltige Verbindung des Milchsaftes von *Ficus magnooloïdes* bildet weiße, bei 115⁰ schmelzende Blätter: $(C^{10}H^{16}O)^3$; die entsprechende Verbindung aus *Ficus elastica*: $(C^{10}H^{16}O)^2$, schmilzt bei 195⁰ (Harries).

Handelssorten des Kautschuks. Die beste und teuerste Sorte des Kautschuks ist das Para-Kautschuk, welches aus den nordöstlichen Provinzen Brasiliens, besonders aus Para, in verschiedenen Formen ausgeführt wird: in birnförmigen oder kugeligen Flaschen, in runden Scheiben, in 5 bis 8 cm dicken Tafeln (Speckgummi). Para-Kautschuk bildet die Hauptmenge des importierten Kautschuks. Von den Nebenflüssen des Amazonenstromes stammt das harte Upriverkautschuk, aus der Provinz Ceara das Ceara-Kautschuk. Carthagena-Kautschuk stammt aus Neu-Granada und kommt in schweren Klumpen oder dicken, schwarz gefärbten, bisweilen etwas klebrigen Platten in den Handel. Dem Carthagena-Kautschuk gleicht in der Form das San Salvador-Kautschuk. Als westindisches Kautschuk kommt das beste, in Zentralamerika, besonders Yukatan, produzierte Kautschuk in Blöcken und Platten in den Handel. Die schlechteste der amerikanischen Kautschuksorten ist das Guatemala-Kautschuk. Das Guayaquil-Kautschuk, in Ecuador gewonnen, zeigt in den besseren Sorten eine grauweiße Farbe, die schlechteren Sorten sind häufig porös und mit übelriechender, schwarzer Flüssigkeit durchsetzt.

Das ostindische Kautschuk (Assam-, Borneo-, Singapore-, Rangoon-Kautschuk) ist weniger geschätzt als das Para-Kautschuk. Dasselbe kommt in unregelmäßigen, aus hellen und dunklen Sorten zusammengekneteten Blöcken, die häufig Wasser und fremde Stoffe enthalten, im Handel vor. Ein sehr wertvolles Kautschuk liefert Ceylon.

Von den afrikanischen Kautschuksorten, welche in der neueren Zeit in großem Umfange importiert werden, ist besonders die von Madagaskar

geschätzt. Auch Kamerun, Deutsch-Ost- und Westafrika liefern wertvolles Kautschuk. Das Kautschuk von Gambon, Congo, Angola, Benguela und Quillimane wird weniger geschätzt.

Das Kautschuk des Handels ist niemals ein einheitliches Produkt, sondern enthält neben dem eigentlichen Kautschuk noch wechselnde Mengen von den in dem naturellen Milchsaft enthaltenen Stoffen, wie Eiweiß, Farbstoffe, Fett, Harze, Salze usw. Während im reinen Zustande das Kautschuk eine weiße, amorphe, stark elastische Masse bildet, ist das Kautschuk des Handels je nach der Art seiner Gewinnung mehr oder weniger gelb bis braunschwarz gefärbt. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,92 und 0,96. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und elastisch, so daß die frischen Schnittflächen desselben fest aneinander haften, wenn sie zusammengedrückt werden. Beim Abkühlen unter 0^0 wird es hart und verliert seine Elastizität, die es jedoch bei gewöhnlicher Temperatur wieder erlangt. Das Kautschuk leitet die Elektrizität nicht.

Das Kautschuk löst sich weder in kaltem, noch in warmem Wasser auf; bei anhaltendem Kochen damit schwillt es auf, wird etwas klebrig und nimmt etwas Wasser auf, ohne jedoch selbst davon gelöst zu werden. Gegen Alkohol verhält es sich in ähnlicher Weise. Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlormethan, Schwefelkohlenstoff, Petroleum, Terpentinöl usw. durchdringen das Kautschuk sehr rasch, schwellen es stark auf und lösen es allmählich zum größten Teil zu einer klebrigen, gallertartigen Masse. Am besten lösen es die Kohlenwasserstoffe, welche bei der trockenen Destillation des Kautschuks selbst gewonnen werden (Kautschuköl), sowie ein Gemisch aus 100 Tln. Schwefelkohlenstoff und 6 bis 8 Tln. absolutem Alkohol. Auch in geschmolzenem Naphtalin ist das Kautschuk leicht löslich. Bei langer Aufbewahrung an Luft und Licht verliert das Kautschuk, besonders in dünner Schicht, infolge einer Aufnahme von Sauerstoff, seine Elastizität und wird spröde. Von verdünnten Mineralsäuren, von starken Ätzlaugen, von konzentrierter Salzsäure und von Chlorwasserstoffgas wird das Kautschuk nur wenig angegriffen. Ätzammoniak bewirkt ein starkes Aufschwellen des Kautschuks und verwandelt es bei längerer Digestion in eine klebrige Masse. Konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure und salpetrige Säure wirken rasch zerstörend darauf ein; Chlor und Brom benehmen ihm die Elastizität und machen es hart und spröde.

Para-Kautschuk enthält 87,9 Proz. C, 11,5 Proz. H und 0,6 Proz. O. Das durch Lösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol dargestellte reine Kautschuk entspricht nach Williams in seiner Zusammensetzung der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. In dem Rohmaterial scheint es von einem Kohlenwasserstoff C^8H^{14} begleitet zu sein. Der bei wiederholter Extraktion mit Chloroform ungelöst bleibende Teil des Para-Kautschuks (4 bis 6,5 Proz.) besteht nach C. O. Weber aus einem Stoff der Formel $C^{30}H^{64}O^{10}$. Letzterer besitzt faserige Struktur, zeigt große Zähigkeit, aber nur geringe Dehnbarkeit. In Chloroform, Benzol, Äther und Schwefelkohlenstoff schwillt dieser Stoff stark auf, ohne sich jedoch zu lösen.

Der in Alkohol und in Aceton lösliche Teil des Kautschuks, das Kautschukharz, scheint sich in dem chemischen Charakter dem Alban der Guttapercha (s. dort) zur Seite zu stellen. Die Menge dieses Kautschukharzes, in welchem Zimtsäure jedoch bisher nicht gefunden wurde, ist nur eine geringe.

Der in Chloroform lösliche Teil des Para-Kautschuks wird durch Brom in die Verbindung $(C^{10}H^{16}Br^4)^n$ verwandelt, die durch Alkohol als weiße, amorphe Masse gefällt wird. Getrocknetes Salpetrigsäureanhydrid führt

das in Benzol gelöste Para-Kautschuk in ein gelbes, pulveriges Nitrosit: $C^{20}H^{30}N^6O^{14}$, über. Letzteres ist in Essigäther und in Aceton löslich und wird durch Äther wieder aus diesen Lösungen abgeschieden. Dasselbe schmilzt unter Zersetzung bei 158 bis 162°. Auch mit Stickstofftetroxyd vermag sich das in Benzol gelöste Para-Kautschuk zu verbinden: $(C^{10}H^{16}N^2O^4)^n$.

Ozon verwandelt das in Chloroform gelöste Para-Kautschuk in ein sirupartiges Ozonid: $(C^{10}H^{16}O^6)^2$, welches durch Wasserdampf in Lävulinsäurealdehyd: $CH^3—CO—CH^2—CH^2—CH:O$, Siedep. 187°, und in Lävulinsäure (siehe S. 999) gespalten wird. Hieraus geht hervor, daß das Para-Kautschuk aus Polymeren eines Dimethyl-Cyklooctadiëns: $CH^3 . C \begin{matrix} \diagup CH—CH^2—CH^2 \diagdown \\ \diagdown CH^2—CH^2—CH \diagup \end{matrix} C . CH^3$, besteht (Harries). Die in der Natur vorkommenden Kautschuk-Kohlenwasserstoffe dürften jedoch insofern nicht vollkommen identisch sein, als wahrscheinlich der Polymerisationsgrad dieses Dimethyl-Cyklooctadiëns bei den verschiedenen Kautschuksorten ein verschieden großer ist.

Das Kautschuk schmilzt bei 120° zu einer klebrigen Masse, die auch nach dem Erkalten erst nach sehr langer Zeit wieder fest wird. Entzündet, verbrennt es mit leuchtender, rußender Flamme unter Entwickelung eines eigentümlichen, unangenehmen Geruchs. Bei der trockenen Destillation des Kautschuks werden gebildet Kohlenoxyd, Kohlensäureanhydrid, Methan, Butylen: C^4H^8 (Eupion, Kautschen), Trimethyläthylen (s. S. 147) und andere Kohlenwasserstoffe (Kautschuköl), welche nach ihren Siedepunkten als Isopren: C^5H^8 (Siedep. 33°), Kautschin: $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 176°), und Heven: $C^{15}H^{24}$ (Siedep. 255 bis 265°), unterschieden werden. Das Kautschin oder Diisopren ist identisch mit dem Dipenten (s. S. 1295). Aus dem Isopren (s. S. 157) kann durch längere Einwirkung von Salzsäure, die bei 0° gesättigt ist, eine Substanz regeneriert werden, die nach dem Auskochen mit Wasser die Elastizität und die übrigen Eigenschaften des Kautschuks besitzt (Tilden).

Das Isopren, welches auch aus Terpentinöl (s. S. 1310) und auch auf synthetischem Wege erhalten werden kann, läßt sich ferner in eine mit dem Kautschuk identische Masse verwandeln, wenn es mit Eisessig in einem geschlossenen Rohre etwas über 100° erhitzt wird: synthetisches Kautschuk (Harries).

Beim Zusammenschmelzen mit Schwefel oder beim Eintauchen in Schwefel- oder Chlorschwefellösung nimmt das Kautschuk, vermutlich infolge eines Additionsvorganges, bei welchem die doppelten Kohlenstoffbindungen aufgehoben werden, große Mengen von Schwefel auf und erlangt dadurch, ohne seine Elastizität einzubüßen, eine größere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien und gegen Lösungsmittel — vulkanisiertes Kautschuk (s. unten).

Das naturelle Kautschuk kann wegen seiner ungleichmäßigen Beschaffenheit und wegen der Beimengungen von mechanischen Unreinigkeiten und von Bestandteilen des ursprünglichen Milchsaftes nicht direkt zu Kautschukwaren verarbeitet werden, sondern muß vorher gereinigt und in geeigneter Weise vorbereitet werden. Zu diesem Zweck wird es zunächst 12 bis 24 Stunden in warmem Wasser eingeweicht, alsdann in kleine Stücke zerschnitten oder zerrissen und letztere werden hierauf zwischen Walzen, auf welche Wasser auffließt, zerquetscht. Nach dem Waschen der auf diese Weise hergestellten Kautschukfetzen mit verdünnter Sodalösung und mit heißem Wasser werden letztere getrocknet und schließlich zwischen erwärmten Walzen zu einer zusammenhängenden, gleichmäßigen Masse zusammengedrückt. Aus dem auf diese Weise gereinigten Kautschuk werden durch

Auswalzen Platten geformt, aus denen dann durch weitere Operationen Kautschukgegenstände der verschiedensten Art hergestellt werden.

Da das gereinigte Kautschuk die Eigenschaft besitzt, unter 0° hart und schon gegen 50° weich zu werden, so wird hierdurch seine direkte Anwendung für verschiedene Zwecke unmöglich gemacht. Verbindet man dagegen das Kautschuk in geeigneter Weise mit Schwefel, so werden nicht allein diese unangenehmen Eigenschaften beseitigt, sondern es erlangt unbeschadet seiner Elastizität und Dehnbarkeit, auch gleichzeitig eine größere Widerstandsfähigkeit gegen Lösungsmittel und gegen chemische Agenzien. Die Herstellung von geschwefeltem oder vulkanisiertem Kautschuk geschieht entweder durch direkte Vereinigung von Kautschuk und Schwefel, oder durch Behandeln des Kautschuks mit Schwefelverbindungen, die leicht einen Teil ihres Schwefelgehaltes abgeben (Kaliumpolysulfid, Chlorschwefel). Zu diesem Zweck wird pulverförmiger Schwefel in das erweichte Kautschuk eingeknetet oder das Kautschuk in geschmolzenen Schwefel einige Zeit eingetaucht und hierauf die auf die eine oder die andere Weise mit Schwefel durchsetzte Masse kurze Zeit einer Temperatur von 130 bis 140° ausgesetzt. Um das Kautschuk durch Behandlung mit Schwefelverbindungen zu vulkanisieren, taucht man dasselbe bzw. die daraus gefertigten Gegenstände kurze Zeit in eine kalte Lösung von Chlorschwefel in Schwefelkohlenstoff (1 Tl. S^2Cl^2 auf 40 Tle. CS^2) oder in eine auf 140° erhitzte Lösung von Fünffach-Schwefelkalium ein. Das auf diese Weise behandelte Kautschuk wird hierauf mit lauwarmem Wasser gewaschen und schließlich getrocknet.

Außer Schwefel werden dem Kautschuk auch häufig noch andere Stoffe zugesetzt, und zwar teils zum Färben, teils zum Beschweren desselben, wie Talkpulver, Kreide, Zinkoxyd, Bleiweiß, Bleiglätte, Fünffach-Schwefelantimon, Zinnober, Kienruß, Schwerspat usw. Für besondere Zwecke erfährt das Kautschuk auch Zusätze von Schellack, Harz, Sand, Schmirgel, Feuerstein usw.

Das vulkanisierte Kautschuk bildet eine elastische, biegsame, graue Masse, welche beim Erwärmen nicht klebrig und beim Abkühlen unter 0° nicht hart wird. Das Weichkautschuk enthält 2 und mehr Proz. Schwefel chemisch gebunden (bei Anwendung von S^2Cl^2 als Sulfochlorid) und 5 bis 15 Proz. Schwefel mechanisch beigemengt. Der mechanisch beigemengte Schwefel wird ihm durch Kali- oder Natronlauge, sowie durch Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl und Benzol entzogen. Bei sehr langer Aufbewahrung und bei längerem Erhitzen wird das vulkanisierte Kautschuk, besonders im stark geschwefelten Zustande, hart und spröde.

Als Hartgummi, Ebonit, Vulkanit, gehärtetes oder hornartiges Kautschuk bezeichnet man Kautschuk, welches mit der Hälfte seines Gewichtes an Schwefel innig gemischt und dann zu Blättern ausgewalzt, zunächst auf 100° und schließlich auf 150° erhitzt ist. Das Hartgummi, welches 25 bis 34 Proz. chemisch gebundenen Schwefel enthält, bildet eine schwarze, hornartige Masse, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich wie Horn und Elfenbein schneiden und bearbeiten läßt, bei 150° jedoch leicht dehnbar und walzbar ist.

In seinem Äußern von dem Hartgummi abweichend, in seinen Eigenschaften demselben jedoch sehr ähnlich, ist das sogenannte künstliche Elfenbein. Zu dessen Darstellung wird das gereinigte Kautschuk in geschlossenen Gefäßen in Chloroform gelöst und die Lösung alsdann so lange mit Chlor behandelt, bis die Masse eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Hierauf scheidet man das durch das Chlor veränderte Kautschuk durch Zusatz von Alkohol als weiße Masse ab und versetzt es nach dem abermaligen

Aufweichen mit wenig Chloroform mit größeren oder geringeren Mengen von Calciumcarbonat, gebrannter Magnesia, Schwerspat, Zinkcarbonat, Calciumphosphat usw. An Stelle von Chlor benutzt man bisweilen Ammoniakgas, um das in Chloroform gelöste Kautschuk zu bleichen. Durch Zusatz von Farbstoffen kann das derartig bereitete künstliche Elfenbein in farbige Massen verwandelt werden.

Kautschuklack oder Kautschukfirnis wird durch Zusatz von Kautschuklösung in Terpentinöl, Benzol, Kautschuköl usw., die durch Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln unter Druck gewonnen wird, zu anderen Lacken oder Firnissen erhalten.

Anwendung. Das Kautschuk findet im gereinigten und besonders im vulkanisierten und gehärteten Zustande vermöge seiner Elastizität, seiner Undurchdringlichkeit für Wasser, Luft, Leucht- und andere Gase, sowie seiner Widerstandsfähigkeit gegen saure und alkalische Flüssigkeiten in den verschiedenen Zweigen der Technik und der Wissenschaft eine überaus mannigfache Verwendung.

Konservierung der Kautschukwaren. Um Stopfen, Schläuche usw., welche aus Kautschuk gefertigt sind, vor dem Erhärten zu schützen, bewahre man dieselben in einem verschließbaren Glasgefäß vor Licht geschützt auf, in dem sich ein offenes Gefäß mit gewöhnlichem Petroleum befindet. Alte, hart gewordene Kautschukgegenstände werden in kurzer Zeit wieder weich, wenn man sie in ein Gefäß mit Schwefelkohlenstoffdampf bringt und, nachdem sie wieder weich geworden sind, in obiger Weise, über Petroleum, aufbewahrt.

Prüfung. Die *Pharm. germ. Ed. V* läßt als Kautschuk gereinigtes Para-Kautschuk in dünnen, durchscheinenden, braunen, elastischen Platten anwenden. Dasselbe soll mit 6 Tln. Petroleumbenzin (in einem verschlossenen Kölbchen) innerhalb weniger Stunden eine gleichmäßige, trübe, dickliche Flüssigkeit liefern. Das spez. Gew. desselben betrage 0,933 bis 0,943; der Aschengehalt erreiche 2 Proz. nicht; der Wassergehalt sei ein sehr geringer.

Zur Ermittelung des spez. Gew. schneidet man das Kautschuk in dünne Streifen, kocht dieselben zur Entfernung der Luft mit Wasser aus und bestimmt dann das spez. Gew. im Pyknometer oder in einer ähnlichen Weise wie beim Wachs (s. S. 670). Für Kautschuk, das schwerer als Wasser ist, benutzt man Chlorcalciumlösung. Gute Kautschuksorten schwimmen auf Wasser, jedoch ist aus dem Schwimmen oder Untersinken allein ein zuverlässiger Schluß auf die Qualität des Kautschuks nicht zu ziehen, da einerseits Zusätze von Korkmehl oder Sägespänen auch das spez. Gew. erniedrigen und anderseits ein geringer Zusatz von Schwerspat das spez. Gew. mehr beeinflußt, als ein größerer Zusatz von Talk, Kreide usw. Es ist daher zur Sicherheit neben der Bestimmung des spez. Gew. auch noch eine Bestimmung des Aschengehaltes bzw. eine Prüfung des beim Lösen des Kautschuks in Chloroform oder Terpentinöl verbleibenden Rückstandes erforderlich. Kautschukfabrikate, die ein höheres spez. Gew. als 1,2 haben, sind als geringwertig zu verwerfen.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes imprägniert man eine gewogene Menge dünner Kautschukschnitzel (1 bis 2 g) mit gesättigter Ammoniumnitratlösung und trägt dieselben dann nach dem Trocknen allmählich in einen schief liegenden, glühenden Porzellantiegel ein. Um die Asche weiß zu erhalten, fügt man schließlich noch kleine Mengen trockenen Ammoniumnitrats zu. Hat eine vorhergegangene Prüfung des Kautschuks die Gegenwart größerer Mengen Calciumcarbonats in demselben ergeben, so ist die

Asche vor der Wägung noch mit konzentrierter Ammoniumcarbonatlösung zu durchfeuchten, die Masse einzudampfen und nochmals schwach zu erhitzen.

Der Aschengehalt der Kautschukwaren schwankt innerhalb von sehr weiten Grenzen (von 5 bis 50 Proz. und mehr), ohne daß die elastischen Eigenschaften derselben sich hierdurch in hohem Grade ändern. Da gutes Para-Kautschuk kaum 2 Proz. Asche enthält, so liefert der Aschengehalt nicht nur einen wichtigen Anhalt für die Reinheit des Kautschuks an sich, sondern auch für den Verkaufswert der Kautschukwaren.

Die Qualität der Zusätze ergibt sich im Kautschuk durch qualitative Prüfung der Asche oder des in Chloroform oder Benzol unlöslichen Anteils, oder endlich durch Zerstörung der dünnen Kautschukschnitzel durch Erhitzen mit Salpetersäure von 1,41 spez. Gew. und Untersuchung des Reaktionsproduktes nach dem Eindampfen.

Zur Ermittelung des Wassergehaltes trockne man die in einem Porzellanschiffchen abgewogenen dünnen Kautschukschnitzel (etwa 1 g) in einem trockenen Wasserstoff- oder Kohlensäurestrome bei 80 bis 95° bis zur Gewichtskonstanz. Das Porzellanschiffchen ist zu diesem Zwecke in ein Glasrohr einzuschieben.

Schwefel. Das arzneilich angewendete Kautschuk sei schwefelfrei. Zur Prüfung hierauf trage man 1 g des zu feinen Schnitzeln zerschnittenen Kautschuks allmählich in ein in einem dünnwandigen Eisentiegel geschmolzenes Gemisch aus 10 g Natriumnitrat und 5 g wasserfreiem Natriumcarbonat ein. Die vollständig weiße Schmelze löse sich alsdann nach dem Erkalten vollständig in Wasser auf; Beimengungen von Bleiweiß, $CaCO^3$, $CaSO^4$, $BaSO^4$ usw. würden hierbei ungelöst bleiben. Die nötigenfalls filtrierte wässerige Lösung (1 : 50) werde nach dem Ansäuern mit Salpetersäure durch Baryumnitratlösung auch bei längerem Stehen nicht getrübt. Siehe auch Guttapercha.

Bestimmung des Reinkautschuks. 1 g des in feine Schnitzel zerschnittenen Kautschuks wird zunächst durch 5- bis 6stündige Extraktion mit Aceton im Soxhletschen Apparate von Kautschukharz befreit und alsdann, nach dem Trocknen, in 75 bis 100 ccm möglichst wasserfreiem Benzol gelöst. Die erzielte Lösung wird hierauf durch Glaswolle oder Watte filtriert, das Ungelöste mit Benzol nachgewaschen und in dieselbe $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden lang ein gleichmäßiger Strom von Salpetrigsäureanhydrid (s. I. anorg. Tl., S. 340) unter Abkühlen eingeleitet. Das Salpetrigsäureanhydrid ist durch Überleiten über Phosphorpentoxyd oder über glasige Meta-Phosphorsäure (*Acid. phosphor. glaciale*), die sich in einem kleinen Trockenturme befindet, sorgfältig zu trocknen. Nach 24stündigem Stehen ist das ausgeschiedene Nitrosit auf einem gewogenen Filter zu sammeln, zunächst mit Benzol und dann mit Äther auszuwaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Die Wägungen des Nitrosits sind im Wägegläschen auszuführen. Das gewogene Nitrosit wird hierauf in erwärmtem Aceton gelöst, die rotbraune Lösung durch dasselbe gewogene Filter abfiltriert, der eventuell ungelöst bleibende Rückstand hierauf gesammelt, mit erwärmtem Aceton ausgewaschen und das Filter von neuem bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge des gebildeten Nitrosits ergibt sich schließlich aus der Differenz zwischen der früheren und der jetzigen Wägung. Die Berechnung des Reinkautschuks geschieht nach dem Ansatz:

$$C^{20}H^{30}N^{6}O^{14} : C^{20}H^{32} = \text{gef. Menge} : x.$$

Gutes Para-Kautschuk enthält 95 bis 97,5 Proz. Reinkautschuk.

Die obige von Harries angegebene Bestimmungsmethode läßt sich nach K. Dieterich auch zur Ermittelung des Kautschukgehalts in den Kautschukpflastern verwenden. Zu diesem Zweck löst man 5 bis 10 g der Pflastermasse in 150 ccm Benzol, filtriert, wenn nötig, diese Lösung und scheidet daraus das Kautschuk, wie angegeben, als Nitrosit ab. Ist das Kautschukpflaster blei- oder zinkhaltig, so ist das auf dem gewogenen Filter gesammelte Nitrosit, nach dem Auswaschen mit Benzol und Äther, noch mit Wasser sorgfältig zu waschen und erst dann zu trocknen.

Bei gestrichenen Pflastern wägt man davon 400 qcm ab, extrahiert mit Benzol, wäscht mit Benzol den Schirting aus, trocknet ihn alsdann bei 100°, wägt denselben hierauf lufttrocken und ermittelt aus der Differenz die angewendete Pflastermenge.

Die Brauchbarkeit der Kautschukwaren ergibt sich zunächst durch die äußere, zweckentsprechende Beschaffenheit, die Elastizität bzw. die Dehnbarkeit und die Unveränderlichkeit dieser Eigenschaften bei längerer Aufbewahrung in dunklen, geschlossenen Gefäßen. Für die weitere Beurteilung des Wertes einer Kautschuksorte ist dann zunächst die Bestimmung des spez. Gew. und des Aschengehaltes von Wichtigkeit (s. oben).

Weiter kommt für die Wertschätzung der Kautschukwaren bzw. des dazu verwendeten Kautschuks die Bestimmung des Schwefelgehaltes und der Nachweis von Kautschuksurrogaten in Betracht.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels übergieße man etwa 1 g (genau gewogen) einer möglichst zerkleinerten Durchschnittsprobe des Kautschuks in einem kleinen Erlenmeyerschen Kolben mit 15 ccm reiner Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 und lasse das Gemisch, bedeckt mit einem kleinen Trichter, zunächst eine Stunde lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf erwärme man allmählich auf dem Wasserbade und mäßige nötigenfalls die eintretende heftige Reaktion durch zeitweiliges Abnehmen des Kölbchens. Ist nach Verlauf von etwa einer Stunde die Einwirkung der Salpetersäure beendet, so gieße man die heiße Flüssigkeit in ein Porzellanschälchen, spüle das Kölbchen noch mit etwas konzentrierter Salpetersäure nach und dampfe im Wasserbade auf ein sehr kleines Volum ein. Der Verdampfungsrückstand ist alsdann noch zweimal mit je 3 ccm rauchender Salpetersäure aufzunehmen und von neuem einzudampfen. Der noch warme sirupartige Rückstand werde hierauf mit einem feingepulverten Gemisch aus Soda und Salpeter (1 : 1), mit Hilfe eines kleinen Glasstabes, zu einem gleichmäßigen, anscheinend trockenen Pulver verrührt und letzteres im Trockenschranke bei etwa 100° noch möglichst ausgetrocknet. Diese Masse trage man alsdann in kleinen Portionen in einen dünnwandigen, zum schwachen Glühen erhitzten Eisentiegel von 30 bis 40 ccm Inhalt ein, verschließe nach jedem Eintragen den Tiegel sofort mit dem Deckel und warte mit dem weiteren Eintragen, bis je die Masse zum ruhigen Schmelzen gelangt ist. Die letzten Anteile der zu verpuffenden Masse sind aus dem Schälchen durch wiederholtes Ausreiben mit etwas Soda und Salpeter zu entfernen und hierauf in den Eisentiegel einzutragen. In der erkalteten, vollständig weißen Schmelze ist schließlich die Menge der Schwefelsäure zu bestimmen (s. I. anorg. Tl., S. 189). Die in dem Kautschuk enthalten gewesenen mineralischen Beimengungen bleiben beim Auflösen der Schmelze in Wasser als Oxyde oder Karbonate ungelöst zurück, so daß dieselben nach dem Auswaschen nötigenfalls auch noch weiter bestimmt werden können.

Sollte der untersuchte Kautschuk größere Mengen von Kieselsäure enthalten haben, so würde dieselbe vor der Ausfällung der Schwefelsäure

durch Eindampfen des wässerigen Auszuges der Schmelze mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne zu entfernen sein (s. I. anorg. Tl., S. 503).

Auch nach dem Verfahren von Carius (s. S. 15) läßt sich, unter Anwendung von 0,5 bis 0,8 g einer gut zerkleinerten Durchschnittsprobe, der gesamte Schwefelgehalt des Kautschuks bestimmen.

Der Vulkanisierungsschwefel ergibt sich, indem man von dem Gesamtschwefel den in Form von Sulfaten ($BaSO^4$, $CaSO^4$) vorhandenen Schwefel, nach Bestimmung desselben in der Asche, in Abzug bringt. Bei Gegenwart von Calciumcarbonat im Kautschuk kann jedoch bei dem Einäschern Calciumsulfat durch den Vulkanisierungsschwefel noch gebildet werden. In diesem Falle ergibt sich der Nichtvulkanisierungsschwefel, wenn man 2 bis 3 g des fein zerschnittenen Kautschuks erst durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure von dem Calciumcarbonat befreit, denselben dann einäschert und in der Asche die Menge der darin enthaltenen Sulfate als Sulfatschwefel bestimmt. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Calciumsulfat wird letzteres jedoch mit in den Salzsäureauszug gelangen und daher in demselben auch die Menge der Schwefelsäure als Sulfatschwefel noch zu ermitteln und in Abzug zu bringen sein.

Enthält das Kautschuk Goldschwefel, Cadmiumsulfid oder andere Sulfide, so ist zur Bestimmung des Vulkanisierungsschwefels auch der in jenen Sulfiden enthaltene Schwefel von dem Gesamtschwefel in Abzug zu bringen. Dieser Sulfidschwefel ist in diesem Falle aus der Menge des Antimons bzw. Cadmiums, die aus besonderen Proben des Kautschuks oder dessen Auszügen mit Salzsäure bzw. mit verdünnter Salpetersäure zu ermitteln ist, zu berechnen. Der technische Goldschwefel entspricht annähernd der Formel Sb^2S^4.

Kautschuksurrogate[1]), welche auch unter der Bezeichnung Ölsurrogat, Fastice oder Faktis im Handel vorkommen und eine wichtige Rolle in der Kautschukwarenindustrie spielen, werden meist durch Kochen von Leinöl oder verwandten fetten Ölen mit Schwefel oder durch Behandlung derselben mit Schwefelchlorür erhalten. Zum Nachweis dieser Surrogate in vulkanisierten Kautschukgegenständen kocht man nach Henriques 3 g des zu dünnen Blättchen oder Stückchen zerschnittenen Kautschukgegenstandes 6 Stunden lang mit 50 ccm einer 6 prozentigen Lösung von Ätznatron in Alkohol von 96 Proz. am Rückflußkühler, bringt dann die Masse in eine Schale, versetzt sie mit Wasser, verjagt den Alkohol bei mäßiger Wärme, sammelt die Kautschukblättchen auf einem gewogenen Filter, wäscht sie sorgfältig mit Wasser aus, trocknet sie bei 100° und wägt sie schließlich. Der Gewichtsverlust, bezogen auf aschefreien Kautschuk, betrage bei surrogatfreiem Kautschuk unter diesen Bedingungen höchstens 8 Proz. (De Bruyn).

Bei nicht vulkanisierten Kautschukgegenständen läßt Henriques 5 g zunächst eine Stunde lang mit 25 ccm Benzol erhitzen und diese Masse dann nach 12 stündigem Stehen 4 Stunden lang mit 25 ccm alkoholischer Normalkalilauge kochen. Die weitere Behandlung ist schließlich, wie oben angegeben, vorzunehmen. Reines Kautschuk verliert hierbei nur sehr wenig an Gewicht.

Werden 1 bis 2 g des zu dünnen Blättchen zerschnittenen Kautschuks 2 Stunden lang auf 135° in einem zuvor auf diese Temperatur gebrachten Trockenschrank erhitzt, so zeige er nach dem Abkühlen in seinen Eigenschaften keine Veränderung. Das gleiche sei der Fall, wenn ein Stück des

---

[1]) Hierzu gehört auch das Oxolin, ein inniges Gemisch aus Leinöl und Werg, welches durch Luft oxydiert ist, sowie das Textiloid, ein Produkt, welches durch Einwirkung von Salpetersäure und Bleinitrat auf Öl erhalten wird.

zu prüfenden Kautschuks mit Wasser in einem geschlossenen Rohr 4 Stunden lang auf 170° erhitzt wird. Minderwertige oder surrogathaltige Kautschuksorten werden unter diesen Bedingungen hart, verlieren ihre Elastizität mehr oder weniger, oder schwellen auf, oder schmelzen teilweise zusammen (De Bruyn).

Über die Prüfung der Kautschukwaren auf Blei und Zink siehe I. anorg. Tl., S. 769.

Südafrikanisches Kautschuk aus dem Milchsaft von Euphorbiaarten, afrikanischer Rubber, enthält nach Cohen nur 5,5 Proz. Reinkautschuk, dagegen 70 Proz. Harz, 25,4 Proz. Wasser und 1,7 Proz. Unreinigkeiten. Aus dem Harz wurde β-Amyrinacetat vom Schmelzp. 236° (siehe S. 1432) und Isocholesterin (s. S. 739) isoliert.

Guttapercha.

Geschichtliches. Die Guttapercha, die jedenfalls von den Malaien schon lange benutzt war, wurde weiteren Kreisen erst durch Montgomerie (1843) bekannt. In dem gleichen Jahre gelangte die Guttapercha durch José d'Almeida nach England. W. J. Hooker reihte 1874 die Guttaperchapflanze der Gattung Isonandra (Sapotaceae) ein und schlug für dieselbe den Namen *Isonandra Gutta* vor.

Die Guttapercha bildet den eingetrockneten Milchsaft von *Isonandra Gutta* und anderen, der Familie der Sapotaceen angehörenden, in Hinterindien und auf den Inseln des östlichen Archipelagus heimischen und kultivierten Bäumen. Der durch Anschneiden der Rinde aus den Stämmen jener Bäume austretende Milchsaft erstarrt schon nach kurzer Zeit zu Guttapercha, die durch Kneten mit den Händen zu Blöcken verschiedener Gestalt geformt wird. Die rohe Guttapercha bildet eine harte, rötlich marmorierte Masse, die zusammengeballten Lederschnitzeln nicht unähnlich ist.

Neben der aus dem Milchsaft gewonnenen Guttapercha findet sich jetzt auch vielfach sogenannte grüne Guttapercha im Handel. Es ist dies eine Guttapercha, welche aus den Zweigen und Blättern guttaperchaliefernder Pflanzen durch Extraktion oder mechanische Behandlung gewonnen wird. Die grüne Guttapercha verdankt ihre Farbe einem Gehalt an Chlorophyll.

Um die rohe Guttapercha von Sand, Erde, Rindenteilchen, Eiweißstoffen, Farbstoffen und anderen Beimengungen zu befreien, werden die Blöcke der naturellen Handelsware zunächst in feine Späne zerschnitten und diese hierauf in warmem Wasser zerdrückt und ausgeknetet. Nach dem Trocknen wird die derartig gereinigte Guttapercha durch Maschinen bei erhöhter Temperatur geknetet, um dieselbe in eine luftfreie, homogene Masse zu verwandeln, die alsdann zu den verschiedenen Guttaperchawaren weiter verarbeitet wird. Die gereinigte Guttapercha bildet eine gelbbraune bis braune, bei gewöhnlicher Temperatur zähe, amorphe Masse, welche in dicker Schicht undurchsichtig, in dünner, papierdicker Schicht durchscheinend ist. Sie fühlt sich fettig an und besitzt, namentlich in der Wärme, einen dem Kautschuk ähnlichen Geruch. Im vollkommen luftfreien Zustande sinkt die Guttapercha in Wasser unter. Sie ist ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität und daher ein vortrefflicher Isolator. Auf letzterer Eigenschaft beruht ihre Anwendung zur Umhüllung der Telegraphendrähte der Telegraphenkabel. Durch Reibung wird sie stark negativ elektrisch. Auf 50° erwärmt, beginnt die Guttapercha zu erweichen, zwischen 50 und 80° wird sie so plastisch, daß sie sich leicht zu dünnen Blättern auswalzen und in beliebige Formen pressen läßt. Einzelne Guttaperchastücke lassen sich in der Wärme leicht zu

einer gleichmäßigen Masse vereinigen. Über 100° wird die Guttapercha klebrig, um gegen 150° bei teilweiser Zersetzung zu schmelzen.

Das spez. Gew. der Guttapercha ist je nach der Art der Bearbeitung und des Ursprungs, da dieselbe mit zahlreichen, mit Luft gefüllten Poren durchsetzt ist, ein wechselndes. Luftfrei scheint dieselbe ein spez. Gew. von etwa 1,0 zu besitzen.

In Wasser ist die Guttapercha bei allen Temperaturen unlöslich; in kochendem Wasser wird sie klebrig und fadenziehend, wobei sie einige Prozent Wasser aufnimmt. Absoluter Alkohol und offizineller Äther lösen sie nur zum Teil (etwa 15 bis 20 Proz.); Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin, Petroleum, Terpentinöl und die bei der trockenen Destillation des Kautschuks und der Guttapercha resultierenden Öle lösen die Guttapercha, besonders in der Wärme, vollständig auf. Ätzkalilaugen, verdünnte Mineralsäuren (auch Flußsäure) und Salzlösungen üben keine Einwirkung darauf aus. Konzentrierte Schwefel- und Salpetersäure zerstören die Guttapercha.

Die reine Guttapercha, bereitet durch Fällung einer mit Tierkohle entfärbten Lösung von gereinigter Guttapercha in Chloroform mittels Alkohol, besteht ebenso wie das Kautschuk aus einem Kohlenwasserstoff der Formel $(C^{10}H^{16})^n$. Die Rohware und die daraus dargestellte gereinigte Guttapercha (s. oben) bestehen aus einem Gemenge jenes Kohlenwasserstoffes, der sogenannten Gutta: $(C^{10}H^{16})^n$ (80 bis 85 Proz.) und Oxydationsprodukten desselben (15 bis 20 Proz.), welche als Fluavil: $C^{10}H^{16}O$, und als Alban: $C^{40}H^{64}O^2$ (nach Oesterle) bezeichnet werden. Wird gereinigte Guttapercha mit kaltem Alkohol behandelt, so wird ihr nur das Fluavil als ein gelblich gefärbtes, durchscheinendes, bei 82 bis 85° schmelzendes Harz entzogen; kocht man alsdann den Rückstand mit Alkohol aus, so geht das Alban in Lösung und scheidet sich daraus beim freiwilligen Verdunsten als ein weißes, kristallinisches, aus kleinen, bei 195° schmelzenden Schuppen bestehendes Pulver aus. Durch 24 stündiges Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 150° geht nach Oesterle das Alban in Alben über, einen Kohlenwasserstoff, welcher farblose, bei 164° schmelzende, in Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliche Nadeln bildet.

Chiode und Collingridge konnten aus Guttapercha ein Fluavil der Formel $C^{10}H^{16}O$ nicht isolieren; sie fanden in dem in Alkohol löslichen Teile derselben eine amorphe, bei 190 bis 197° schmelzende Verbindung: $C^{17}H^{22}O$, und einen in Nadeln kristallisierenden, bei 201 bis 204° schmelzenden Stoff: $C^{17}H^{28}O$.

Auch die als Alban bezeichnete Verbindung scheint nicht einheitlicher Natur zu sein. Tschirch isolierte daraus drei Stoffe, welche sich im Schmelzp. und in der Kristallform voneinander unterschieden. Von diesen Stoffen ist das bei 237,5° schmelzende Alban als der Zimtsäureäther des Lupeols (s. S. 740) von C. van Romburgh erkannt worden. Auch die übrigen Albane, ebenso die Fluavile der Sumatra-Guttapercha, sind nach Tschirch und Müller Zimtsäureäther.

Die in Guttaperchaarten anderen Ursprungs vorkommenden sauerstoffhaltigen Verbindungen (Fluavile, Albane, Albanane) scheinen zum Teil ebenfalls esterartige Verbindungen von Alkoholen zu sein, die in ihren Reaktionen an die Cholesterine erinnern.

Die Gutta, der Hauptbestandteil der gereinigten Guttapercha (80 bis 85 Proz.), ist eine in Alkohol unlösliche, weiße, dehnbare, aber nicht sehr elastische Masse. Durch wiederholtes Lösen der von Fluavil und Alban befreiten Guttapercha in Chloroform und Eingießen dieser Lösung in Alkohol resultiert die Gutta als ein rein weißes, amorphes, sich leicht zusammen-

ballendes, bei 53° schmelzendes Pulver, welches in Chloroform, Äther, Benzol, Petroleumäther, Schwefelkohlenstoff, Vaselinöl, fetten und ätherischen Ölen löslich ist. Beim Aufbewahren an der Luft und dem Licht wird die Gutta gelblich gefärbt, verliert die leichte Löslichkeit in Chloroform und löst sich teilweise in Alkohol.

Die Gutta steht dem Kautschukkohlenwasserstoff $C^{20}H^{32}$ chemisch sehr nahe, da Salpetrigsäureanhydrid die in Chloroform gelöste Gutta ebenfalls in ein Nitrosit: $C^{20}H^{30}N^{6}O^{14}$, verwandelt und Ozon eine mit dem Kautschukozonid vielleicht nur stereoisomere Verbindung liefert, welche durch Wasserdampf in Lävulinsäurealdehyd und Lävulinsäure gespalten wird.

Außer Fluavil, Alban und Gutta enthält die Guttapercha nach Oesterle noch Guttan, einen unbeständigen, in mancher Beziehung der Gutta ähnlichen Stoff, der beim Eingießen der Chloroformlösung der gereinigten Guttapercha in Alkohol als fadenziehende Masse resultiert.

Wird die Guttapercha, besonders in feiner Verteilung, der Einwirkung der Luft und des Lichtes ausgesetzt, so nimmt sie unter Entwickelung eines scharfen Geruches reichliche Mengen von Sauerstoff auf und verwandelt sich infolgedessen in eine bröckelige, zerreibliche Masse, welche in Alkohol und in verdünnten Ätzlaugen reichlich löslich ist. Durch diese Veränderung wird sie unter Umständen sogar zu einem guten Leiter der Elektrizität. Die Guttapercha oxydiert sich dagegen nicht, wenn sie geschützt vor Licht unter Wasser aufbewahrt wird. Bei der trockenen Destillation liefert die Guttapercha dieselben Kohlenwasserstoffe wie das Kautschuk, Isopren: $C^{5}H^{8}$, Kautschin: $C^{10}H^{16}$, Heven: $C^{15}H^{24}$, usw. (s. S. 1461).

Um die leichte Veränderlichkeit der Guttapercha durch Licht und Luft zu beseitigen und um gleichzeitig zu bewirken, daß sie erst bei höherer Temperatur erweicht, vulkanisiert man dieselbe in einer ähnlichen Weise wie das Kautschuk. Der Schwefelgehalt der vulkanisierten Guttapercha ist jedoch ein geringerer als der des vulkanisierten Kautschuks. Ist der Schwefelzusatz ein beträchtlicherer, so erlangt die Guttapercha Eigenschaften, welche sie dem Hartgummi (s. S. 1462) zur Seite stellen — gehärtete Guttapercha —.

Um der Guttapercha noch größere Elastizität und Biegsamkeit zu erteilen, mischt man sie häufig mit Kautschuk in verschiedenen Mengenverhältnissen.

Zur Herstellung von gebleichter Guttapercha, welche zur Anfertigung von Gebissen und zum Ausfüllen hohler Zähne, besonders in der Zahnheilkunde Verwendung findet, löst man nach Maschke 1 kg zerschnittener, gereinigter Guttapercha in 20 kg Chloroform durch mehrtägiges Digerieren auf, fügt dann der Lösung nach 3 bis 4 Tagen etwa 400 g Wasser zu, schüttelt das Gemisch tüchtig durch und überläßt es alsdann der Ruhe. Hat sich nach etwa 2 Wochen die Flüssigkeit geklärt, so schwimmen auf der Guttaperchalösung alle Unreinigkeiten als eine scharf begrenzte, schleimige Schicht, von der sich die Chloroformlösung mittels eines Hebers oder Scheidetrichters leicht trennen läßt. Letztere gießt man alsdann nach der Filtration in einen irdenen, gut glasierten Topf, stellt diesen auf einen Ziegelstein in eine kupferne Destillierblase, bedeckt hierauf die Chloroformlösung mit einer dünnen Schicht Wasser, gibt in die Destillierblase selbst soviel Wasser, daß der Boden des Topfes davon berührt wird, und destilliert schließlich bei anfangs schwachem, später bis zum Kochen des Wassers verstärktem Feuer das Chloroform vollständig ab. Die gereinigte Guttapercha verbleibt hierbei als eine weiße, blasige Masse, welche nach dem Malaxieren mit warmem Wasser in dünne Stangen zu rollen ist. Bei der Destillation ist auf eine

möglichst vollständige Entfernung des Chloroforms Bedacht zu nehmen, da geringe Mengen davon, welche hartnäckig zurückgehalten werden, leicht ein allmähliches Brüchigwerden der gebleichten Guttapercha veranlassen. Die auf diese Weise gereinigte Guttapercha zeigt gewöhnlich noch einen schwachen Stich ins Gelbliche. Um letzteren zu beseitigen, behandelt man die geklärte Chloroformlösung vor dem Abdestillieren noch mit etwas Tierkohle. Soll der gereinigten Guttapercha die rötliche Farbe des Zahnfleisches erteilt werden, so fügt man 1000 Tln. derselben 1 Tl. fein verteilten roten Carmins zu. Die in Stangen ausgerollte Guttapercha ist zur besseren Konservierung ihrer Elastizität und Geschmeidigkeit vor Licht geschützt unter Wasser aufzubewahren.

An Stelle von Chloroform kann behufs Darstellung von gebleichter Guttapercha auch Schwefelkohlenstoff oder Benzin als Lösungsmittel dienen, jedoch bedingt die Feuergefährlichkeit dieser Flüssigkeiten die Anwendung besonders konstruierter Destillationsapparate.

Da die Guttapercha die schätzenswerten Eigenschaften des Kautschuks teilt, so findet auch sie, ebenso wie letzteres, eine außerordentlich mannigfaltige und ausgedehnte Verwendung für technische und wissenschaftliche Zwecke.

Als Guttaperchapapier, *Percha lamellata,* bezeichnet man gereinigte Guttapercha, welche zu dünnen, durchscheinenden Blättern ausgewalzt ist. Dasselbe dient besonders zu chirurgischen Zwecken. Das Guttaperchapapier enthält etwa 25 Proz. anorganische, anscheinend aus Ton bestehende Bestandteile. Sein spez. Gew. ist daher nach dem vollständigen Benetzen mit Wasser wesentlich höher als 1,0. Klebendes, leicht spaltbares oder zerreibliches Guttaperchapapier ist zu verwerfen.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit der gereinigten Guttapercha dokumentiert sich zunächst durch das Äußere und das Verhalten bei mäßiger Erwärmung. Bei gewöhnlicher Temperatur sei sie zähe, durchaus nicht bröckelig, wenig elastisch und wenig dehnbar, bei 25 bis 30° werde sie biegsam, bei 50° beginne sie zu erweichen und verwandele sich bei 60 bis 70° in eine plastische Masse. In Chloroform sei die Guttapercha bis auf einen geringen Rückstand löslich, an kochenden Alkohol gebe sie dagegen nur sehr wenig ab.

Eine Beimengung von Schwefel (Vulkanisierung) kann in der Guttapercha, ebenso wie in dem Kautschuk, durch Verpuffen mit Soda und Salpeter (s. S. 1465) nachgewiesen werden. Der Gehalt an Schwefel läßt sich jedoch auch durch Kochen der Guttapercha mit Kalilauge und Prüfen des mit Wasser verdünnten Auszuges mit Nitroprussidnatrium (s. S. 825) erkennen, oder auch dadurch nachweisen, daß man die Guttapercha durch Kochen mit starker Salpetersäure oder besser durch Übergießen mit rauchender Salpetersäure zerstört, die erzielte Lösung eindampft, den Verdampfungsrückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt und die filtrierte Flüssigkeit alsdann mittels Chlorbaryumlösung auf Schwefelsäure prüft. Die Anwesenheit von Schwefel würde sich in letzterem Falle durch eine starke Abscheidung von Baryumsulfat zu erkennen geben.

Zur Bestimmung der sauerstoffhaltigen Bestandteile (Harze) löse man etwa 2 g (genau gewogen) getrockneter und zerkleinerter Guttapercha in 15 ccm Chloroform und gieße die klare Lösung allmählich unter Umschwenken in 75 ccm Aceton, die sich in einem gewogenen Kölbchen befinden. Die Gutta scheidet sich hierbei als ein voluminöser, poröser Kuchen aus, während das Harz in Lösung bleibt. Etwaige Verunreinigungen der

Guttapercha bleiben in der Harzlösung suspendiert. Die Acetonlösung ist nach dem Absetzen abzufiltrieren, die ausgeschiedene Gutta wiederholt mit Aceton auszuwaschen und schließlich bei 100° bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Die Menge derselben betrage etwa 80 Proz.

Die Menge des Harzes ergibt sich aus der Differenz oder durch Verdunsten der Acetonlösungen in einem gewogenen Kölbchen und Trocknen des Rückstandes bei 100°. Die Menge des Harzes übersteige 20 Proz. nicht (Marckwald, Frank).

Über die sonstige Prüfung der Guttapercha siehe auch Kautschuk.

Traumaticin, *Traumaticinum.* Als Traumaticin findet eine Lösung von Guttapercha in Chloroform an Stelle von Collodium arzneiliche Anwendung. Zu dessen Darstellung übergießt man 1 Tl. gereinigter, zuvor getrockneter und zerschnittener Guttapercha mit 9 Tln. Chloroform und läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasche so lange stehen, bis die Guttapercha gelöst ist. Nach dem Absetzen werde die erzielte Lösung klar abgegossen oder koliert.

Balata. Als Balata gelangt der eingetrocknete Milchsaft von *Mimusops globosa*, eines in Westindien, in Guayana und Surinam heimischen Baumes aus der Familie der Sapotaceen, als Ersatz der Guttapercha in den Handel. Die Balata steht in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen Kautschuk und Guttapercha und findet die gleiche Verwendung wie jene. Die Balata enthält 40 bis 45 Proz. Kohlenwasserstoffe (Gutta) und 40 bis 43 Proz. sauerstoffhaltige Bestandteile (Harze). Letztere enthalten nach Tschirch und Scherescheweski gelbes, amorphes Fluavil, kristallisierbares Alban und Albanan, Verbindungen, die anscheinend den Guttaperchabestandteilen nahestehen (s. S. 1468), sowie nach Cohen bei 236° schmelzendes β-Amyrinacetat (s. S. 1432), einen Essigsäureester des Lupeols vom Schmelzp. 208 bis 210° (s. S. 740) und einen anderen Ester vom Schmelzp. 111 bis 112°.

Bresk, ein guttaperchaartiger Stoff aus dem Milchsafte von *Alstonia costulata*, wird von Borneo in großen Mengen exportiert. Derselbe enthält, neben kautschukartiger, elastischer Substanz nach Cohen auch Lupeol (s. S. 740), sowie α- und β-Amyrin (s. S. 1432).

Der Zimtsäureäther des Lupeols (s. S. 740) findet sich nach P. van Romburgh auch in der Guttapercha von *Palaquium calophyllum*, einer Guttaperchasorte, welche 67 Proz. Harz enthält. Das gleiche ist der Fall bei der aus den Blättern von *Palaquium Treubii* gewonnenen Guttapercha. Letztere enthält ferner, neben Gutta, einen mit dem Amyrin isomeren Alkohol, das Paltreubin: $C^{30}H^{49}$. OH, der aus siedendem Benzol in farblosen, sublimierbaren, bei 260° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die Guttapercha der Blätter von *Palaquium Gutta* und *P. borneense* enthalten einen in Nadeln kristallisierenden, bei 295° schmelzenden, sublimierbaren Alkohol $C^{30}H^{49}$. OH. Die gleiche Formel soll nach Jungfleisch und Leroux auch dem Lupeol (s. S. 740) zukommen.

Guttapercha von Deutsch-Neu-Guinea, aus *Palaquium Supfianum*, ist zu 40 Proz. in siedendem Aceton, zu 96 Proz. in siedendem Äther und zu 42 Proz. in siedendem Alkohol löslich. Außer Gutta enthält diese Guttapercha Fluavile und Albane (s. S. 1468), die sich als Zimtsäureäther kristallisierbarer Harzalkohole erwiesen (Tschirch, Müller).

Chicle-Gummi ist der eingedickte Milchsaft von *Achras Sapota*, ein guttaperchaartiger Stoff, welcher in Amerika zur Herstellung von Kaugummi dient. Von demselben werden 16,8 Proz. von siedendem Wasser (Gummi usw.),

59,7 Proz. von siedendem Alkohol (Fluavil, Albane, Albanane, s. S. 1468) gelöst. Die Albane bestehen zum Teil aus Zimtsäureestern. Außer diesen Stoffen enthält das Chicle-Gummi auch Gutta (Tschirch, Schereschewski).

I. Gerbstoffe.

Unter dem Namen Gerbstoffe, Gerbsäuren oder Tannoide pflegt man eine Anzahl wenig charakterisierter, stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, im Pflanzenreich sehr verbreitet vorkommender, meist amorpher Verbindungen zusammenzufassen, welche sich durch verschiedene gemeinsame Eigenschaften kennzeichnen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, besitzen einen herben, adstringierenden Geschmack, werden durch Eisenoxydsalze blauschwarz oder grün gefärbt, fällen Leim- und Alkaloidsalzlösungen und gehen mit den leimgebenden Geweben der tierischen Haut unlösliche, der Fäulnis widerstehende Verbindungen ein — Leder —. Die Lösungen der Gerbstoffe reagieren schwach sauer und werden durch die meisten Metallsalze gefällt. Die Gerbstoffe tragen somit den Charakter schwacher Säuren, und zwar anscheinend den von Phenolsäuren, bzw. von anhydridartigen Derivaten derselben. Mit Formaldehyd liefern die Gerbstoffe, unter Abspaltung von Wasser, unlösliche Methylenverbindungen. Bei der trockenen Destillation erleiden sie eine Zersetzung; unter den dabei auftretenden Produkten befindet sich häufig Brenzcatechin: $C^6H^4(OH)^2$, bisweilen auch Pyrogallol: $C^6H^3(OH)^3$. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder ätzenden Alkalien erleiden die Gerbstoffe eine Spaltung, indem sie häufig neben Zucker, rote, amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und in ätzenden Alkalien lösliche Stoffe — Phlobaphene — liefern. Letztere Spaltungsprodukte kommen zum Teil, entstanden durch Enzymwirkung, bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen vor. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern die Gerbstoffe, bzw. die Phlobaphene, aromatische Verbindungen, und zwar die meisten Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, und Protocatechusäure: $C^6H^3(OH)^2CO.OH$.

Über die Rolle, welche die Gerbstoffe in dem Organismus der Pflanze, speziell beim Assimilationsprozesse derselben, bzw. bei der Überführung der Stärke vom Orte der Bildung nach dem der Aufspeicherung, spielen, lassen sich zurzeit positive Angaben noch nicht machen. Nach G. Kraus ist die Bildung des Gerbstoffes in der Pflanze zum größten Teil an die Bedingungen der Assimilation geknüpft, d. h. an die Gegenwart von Licht, Kohlensäure und Chlorophyll. In panachierten Blättern findet keine Gerbstoffbildung statt. Die Gerbstoffbildung im Blatt scheint mit einem Prozeß zusammenzuhängen, der neben dem Assimilationsprozeß des Kohlenstoffes herläuft. Der in den Blättern gebildete Gerbstoff verschwindet bei den einjährigen Gewächsen durch Ableitung in den Wurzelstock, wo derselbe niedergelegt wird. Bei dem im nächsten Jahre stattfindenden Austreiben neuer Organe wird letzterer Gerbstoff nicht wieder in den Stoffwechsel gezogen, vielmehr findet noch eine Vermehrung desselben durch Neubildung im Dunkeln statt. In den Bäumen wandert der Gerbstoff, der in den Blättern gebildet wird, in die Zweige und in die Achsenorgane. Der Zweiggerbstoff erleidet in den Wintermonaten keine Veränderung, im Frühling findet sogar noch eine geringe Vermehrung desselben statt. Weitaus der größte Teil des Blattgerbstoffes geht in die mehrjährigen Achsenteile, in die Äste, den Stamm und auch die Wurzel über

Von dem Hauptstrom, der sich im Bast bewegt, geht der Gerbstoff in zwei Hauptlager, von denen das eine, das reichhaltigere, außen in der Rinde, das andere innen im Holz liegt.

Ein Teil der in der Pflanze vorkommenden Gerbstoffe, besonders die nicht glycosidartigen, dürften an dem Stoffwechsel keinen weiteren Anteil nehmen, vielmehr ein Endprodukt desselben sein, welches der Pflanze in gewissem Umfange als Schutzstoff dient.

In den höheren Pflanzen finden sich Gerbstoffe in beträchtlicher Menge nicht nur in den Blättern, sondern auch in der Rinde, in dem Holz, in den Wurzeln und Rhizomen, sowie auch in den Früchten. Auch die niederen Pflanzen, wie die Algen, Flechten, Moose, Pilze und Gefäßkryptogamen, vermögen Gerbstoffe zu bilden.

Zur Gewinnung der Gerbstoffe pflegt man die betreffenden Pflanzenteile mit Wasser zu extrahieren, den filtrierten Auszug mit neutralem oder Basisch-Bleiacetat zu fällen und den hierdurch erzielten Niederschlag nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser, durch Schwefelwasserstoff unter Wasser zu zersetzen.

Über die Konstitution der Gerbstoffe ist nur wenig bekannt und ist daher zurzeit weder eine exakte Definition des „Gerbstoffbegriffes", noch eine scharfe Klassifikation der Gerbstoffe[1]) selbst, möglich. Da viele Gerbstoffe, die Glucotannoide, beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren neben anderen Spaltungsprodukten Zucker liefern, so hat man sie häufig direkt zu den Glycosiden (s. dort) gezählt oder sie wenigstens in nahe Beziehung zu letzterer Klasse von Verbindungen gebracht. Die Tatsache dieser Zuckerbildung ist jedoch allein nicht ausreichend, um die Gerbstoffe als Glycoside zu kennzeichnen, um so weniger, als es bisher nicht bewiesen ist, daß jener Zucker darin schon präformiert, bzw. in der ätherartigen Bindungsweise wie in den echten Glycosiden darin enthalten ist. Ferner sind die echten Glycoside sämtlich kristallisierbar, wogegen die Gerbstoffe nur amorph sind. Zwar scheint der aus den Gerbstoffen abscheidbare Zucker in den meisten Fällen Traubenzucker zu sein, jedoch findet die Abspaltung desselben häufig nicht mit der Leichtigkeit und Schnelligkeit statt, wie dies bei den echten Glycosiden der Fall ist. Bei der Mehrzahl der Gerbstoffe bedarf es zur Abspaltung von Zucker eines so anhaltenden Kochens mit verdünnten Mineralsäuren, daß bereits ein Teil desselben durch diese Behandlungsweise in weitere Zersetzungsprodukte übergeführt wird. Ob die Gerbstoffe entsprechend der Vermutung von Hlasiwetz, als ätherartige Abkömmlinge des Dextrins oder der Gummiarten aufzufassen sind, ähnlich wie sich die echten Glycoside (s. dort) vom Traubenzucker ableiten, mag dahingestellt bleiben. Da ein Teil der Gerbstoffe, bzw. deren Spaltungsprodukte, die Phlobaphene, beim Schmelzen mit Kalihydrat als Spaltungsprodukt Phloroglucin, ein anderer Teil Pyrogallol, bzw. Brenzcatechin, neben Protocatechusäure liefert, so hat man die Gerbstoffe auch als Abkömmlinge dieser Phenole, bzw. dieser Phenolsäure angesprochen. Auch zu gewissen Korkbestandteilen, den sogenannten Phellemsäuren, sind die Gerbstoffe in Beziehung gebracht worden.

Die Gerbstoffe finden zum Teil eine ausgedehnte technische Verwendung zum Gerben tierischer Häute, d. h. zur Herstellung des Leders.

Die tierische Haut besitzt im frischen Zustande vermöge ihres Gehaltes an leimgebendem Gewebe die Eigenschaft, feucht rasch zu faulen und getrocknet hart und spröde zu werden. Das Gerben der tierischen Haut, bzw.

---

[1]) Eine solche wurde von L. Brämer, H. Trimble, H. Kunz-Krause u. a. versucht.

die Lederfabrikation, bezweckt einesteils, die Neigung der Haut zur Fäulnis aufzuheben, anderenteils, unbeschadet ihrer Biegsamkeit und Geschmeidigkeit, sie widerstandsfähig gegen Wasser usw. zu machen. Diese Umwandlung der Haut in Leder kann auf verschiedene Weise bewirkt werden. Je nach der Art der Gerbmaterialien und der Methode des Gerbens unterscheidet man rot- oder lohgares Leder, weiß- oder alaungares Leder, und sämisch- oder fettgares Leder.

Die Rot- oder Lohgerberei, welche sich mit der Umwandlung der von der aus lockeren Bindegeweben bestehenden Unterhaut und der behaarten Oberhaut des Felles befreiten, für die Lederbildung allein tauglichen, dickeren, zwischen Unter- und Oberhaut liegenden Lederhaut (Corium) in rot- oder lohgares Leder beschäftigt, verwendet als Gerbmaterial gerbstoffhaltige Vegetabilien (Eichen- und Fichtenrinde, Quebracho, Sumach usw.), mit deren Gerbstoff sie die Hautfaser wiederholt, und zwar längere Zeit, vollständig imprägniert. Ob das hierbei gebildete Leder als eine chemische Verbindung von tierischer Haut mit Gerbstoff aufzufassen ist (Séguin u. a.), oder ob dasselbe nur als Haut zu definieren ist, welche ihre Geschmeidigkeit dadurch bewahrte, daß ihre Fasern, infolge einer Flächenanziehung, durch Imprägnierung und Umhüllung mit Gerbstoff beim Trocknen am Zusammenkleben gehindert werden (Knapp u. a.), ist noch unentschieden. Nach Fahrion ist die Gerbung ein chemischer Prozeß, das Leder ein Salz, in welchem die tierische Haut sowohl als Säure wie auch als Base fungieren kann. Jede richtige Gerbung muß jedoch von einer Oxydation der Hautfaser begleitet sein, da ohne dieselbe nur ein mangelhaftes, nicht wasserbeständiges Leder resultiert. Das lohgare Leder würde hiernach als ein Salz zu bezeichnen sein, in welchem die bei dessen Herstellung teilweise oxydierte Hautfaser die Rolle der Base, der teilweise oxydierte Gerbstoff die Rolle der Säure spielt.

Die Herstellung von Leder unter Anwendung von Eichen- oder Fichtenrinde, die in Deutschland noch überwiegend angewendete Grubengerbung, erfordert 9 Monate und mehr. Das hierbei erzielte Leder ist dafür jedoch das qualitativ beste des Handels. Erheblich schneller (in $2^1/_2$ bis 3 Monaten) erfolgt zwar die Gerbung unter Anwendung von Quebracho- oder anderen Gerbstoffextrakten, jedoch ist das dabei erzielte Leder, im Vergleich zu dem lohgaren, weniger haltbar.

In neuerer Zeit ist versucht worden, den Gerbprozeß, d. h. die Aufnahme des Gerbstoffes durch die tierische Haut, durch Mitwirkung des elektrischen Stromes zu beschleunigen — elektrisches Gerbverfahren —, indessen ist es vorläufig noch fraglich, ob das hierbei erzielte Leder an Qualität und Herstellungskosten dem nach der althergebrachten, langsam arbeitenden Methode bereiteten entspricht.

In der Alaun- und Weißgerberei geschieht die Umwandlung der tierischen Lederhaut in Leder nicht durch Gerbstoff, sondern durch Behandlung der Lederhaut mit einem Gemisch aus Alaun und Kochsalz. Hierdurch gelingt es, innerhalb 2 bis 3 Wochen, ein sehr weiches, jedoch gegen Wasser wenig beständiges Leder zu erhalten. Der Alaun, dessen Eindringen in die Haut durch die Gegenwart des Kochsalzes erleichtert wird, schlägt sich hierbei als basisches Aluminiumsalz in der Haut nieder.

Der Weissgerberei steht die praktisch auch viel angewendete Mineralgerberei nahe, bei welcher besonders Eisenoxydsulfatlösung, Chromalaun- oder Chromoxydsalzlösung zur Ledererzeugung benutzt wird. Auch bei dem mineralgaren Leder handelt es sich nach Fahrion ebenfalls um eine salzartige Verbindung, bei welcher die tierische Haut jedoch vorwiegend die

Rolle der Säure spielt, indem sie sich mit Aluminium-, Eisen- oder Chromoxyd chemisch verbindet. Gleichzeitig fungiert die Haut aber auch als Base, indem sie außer dem Metalloxyd auch eine gewisse Menge von Säure aufnimmt.

Bei der Sämisch- oder Ölgerberei wird das Leder durch Imprägnieren der entsprechend vorbereiteten Lederhäute mit Fett oder Tran und darauffolgendes Walken erzeugt. Hierbei findet eine Vereinigung der teilweise oxydierten Hautfaser mit den ebenfalls zum Teil oxydierten Fettsäuren statt. Derartiges Leder, welches zur Herstellung von Handschuhen, Luxuswaren usw. dient, ist jedoch nicht wasserdicht.

Die in neuester Zeit empfohlene Formaldehydgerbung ist keine Gerbung im eigentlichen Sinne des Wortes, da die Hautfaser hierbei nicht vollständig unlöslich gemacht wird und es daher gelingt, den Formaldehyd, wenigstens zum Teil, wieder abzuspalten. Bei diesem Verfahren werden die zu gerbenden Häute mehrere Stunden lang in einer Trommel mit Formaldehyd- und Natriumcarbonatlösung oder Alaunlösung in Berührung gebracht. Das Formaldehydleder soll in seiner Beschaffenheit dem Chromleder ähnlich sein.

Die Brauchbarkeit des Leders ergibt sich zunächst durch die Geschmeidigkeit und die Farbe desselben, sowie durch die vollständige Gleichmäßigkeit des Schnittes. Es dürfen sich auf dem Querschnitt keine hellen und dunklen Streifen, die parallel der Oberfläche laufen, zeigen; durch Befeuchten des Leders markieren sich diese Streifen noch mehr. Zur weiteren Prüfung desselben dienen, nötigenfalls unter Anwendung von Vergleichsobjekten, die folgenden Proben:

1. Wassergehaltsbestimmung. 10 g sehr feine Lederschnitzel sind bei 100° bis zum konstanten Gewicht zu trocknen. Sohlenleder enthält 16,5 bis 18 Proz. Wasser. 2. Aschenbestimmung. Aus 5 g Lederschnitzel, unter schließlicher Anwendung von etwas Ammoniumnitrat, ausführbar. Der Aschengehalt solcher Leder, die aus gut gereinigter Blöße hervorgingen, übersteigt meist 1 Proz. nicht wesentlich. Wird der Aschengehalt sehr hoch gefunden (7 bis 10 Proz.), so daß der Verdacht einer Beschwerung vorliegt, so ist die Asche einer weiteren qualitativen Prüfung zu unterwerfen und sind dann die ermittelten Beimischungen, wie Baryum-, Aluminium- und Calciumchlorid, im Leder selbst quantitativ zu bestimmen. 3. Wasserlösliche Substanzen. Aus 10 g Lederschnitzel durch wiederholtes Auslaugen mit warmem Wasser, Eindampfen der Auszüge und Trocknen des Rückstandes bei 100° zu ermitteln. Nach Kohnstein liefert reines Fichtensohlenleder 7,93 Proz. wasserlösliche Substanz, wovon 6,89 Proz. organischer, 1,04 Proz. anorganischer Natur (Asche) sind, reines Eichensohlenleder 5 Proz. wasserlösliche Substanz, wovon 3,96 Proz. organischer, 1,04 Proz. anorganischer Natur (Asche) sind. Von diesen wasserlöslichen Substanzen sind etwa 1,1 Proz. als Stoffe (als Traubenzucker berechnet) vorhanden, die Fehlingsche Kupferlösung reduzieren. Leder, welches mit Traubenzuckerlösung imprägniert ist, würde höhere Werte ergeben. 4. Genügende Gerbung. Ein 1 mm dicker Lederschnitzel wird in Eisessig eingesenkt. Gutes Leder zeigt nach Eitner nach längerem, selbst monatelangem Stehen außer einem Dunkelwerden der ganzen Masse nicht die mindeste Veränderung im Schnitt. Mangelhaft gegerbtes Leder zeigt zunächst ein Dunkelwerden der ungaren Teile, ferner quellen die Leimsubstanzfasern auf und verwandeln sich allmählich in eine gelatinöse Masse, in der nur einzelne gröbere Fasern erkennbar sind. Letztere Erscheinung tritt um so rascher und um so vollständiger auf, je schlechter das Leder ist. Legt man einen 1,5 mm dicken und 4 cm langen Lederschnitzel zwei Stunden lang in Essigsäure von 30 Proz., so verändert sich stark durchgegerbtes

Leder hierbei kaum; es schwillt nur wenig auf und färbt die Essigsäure bräunlich. Leder, welches nicht genügend durchgegerbt ist, quillt hierbei stark auf und zeigt, gegen das Licht betrachtet, in der Mitte einen wachsgelben, durchschimmernden Streifen. Die Anwendung eines notorisch guten Leders als Vergleichsobjekt ist hierbei zu empfehlen. 5. Widerstandsfähigkeit gegen Wasser. Man bestimmt die Gewichtszunahme, die ein Stück Leder (20 bis 30 g) durch 24stündiges Liegen im Wasser erfährt, unter entsprechender Behandlung eines notorisch guten Leders der gleichen Qualität. 6. In vielen Fällen ist auch eine mikroskopische Prüfung des Leders, bisweilen auch eine Bestimmung des Fettgehaltes durch Extraktion mit Äther oder Petroleumäther (im Soxhletschen Extraktionsapparat, s. Milch) für die Beurteilung von Wert. Ungefettetes, lohgares Leder enthält nur etwa 1 Proz. Fett.

Die Art des zur Lederbereitung angewendeten Gerbstoffes ist bei dem fertigen Leder für den Nichtfachchemiker schwer zu konstatieren.

Die zur Lederbildung geeigneten Gerbstoffe, welche das Gerbmaterial der Lohgerber bilden, werden nach Wagner als physiologische Gerbsäuren bezeichnet, während die zum Gerben nicht geeigneten, aber als Arzneisubstanz verwendbaren Gerbstoffe (z. B. Gallusgerbsäure), trotzdem sie häufig nicht pathologischen Ursprungs sind, pathologische Gerbsäuren genannt werden. Die physiologischen Gerbsäuren geben bei der Gärung und bei der Einwirkung von verdünnten Säuren keine Gallussäure und bei der trockenen Destillation kein Pyrogallol, wie solches bei dem Hauptvertreter der sogenanten pathologischen Gerbsäuren, der Gallusgerbsäure, der Fall ist (s. dort).

Die physiologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Brenzcatechin; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt: eisengrünende Gerbstoffe —. Die sogenannten pathologischen Gerbstoffe liefern bei der trockenen Destillation meist Pyrogallol; ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt: eisenbläuende Gerbstoffe — (Watts).

Da der Wert der Gerbmaterialien ausschließlich von der Menge der in denselben enthaltenen Gerbsäuren abhängig ist, so ist die wenigstens annähernde quantitative Bestimmung der letzteren von großer Wichtigkeit für die Praxis. Derartige Bestimmungen werden jedoch durch den Umstand sehr erschwert, daß die in den gewöhnlichen Gerbmaterialien vorhandenen Gerbsäuren im reinen Zustande kaum bekannt sind, und daß ferner durch die Fällungsmittel von Gerbstoffen, wie Leimlösung, Metallsalze, Alkaloide usw., auch die die Gerbstoffe in den Pflanzen begleitenden fremdartigen Substanzen zum Teil mit niedergeschlagen werden. In den meisten Fällen kann es sich daher bei der Untersuchung von Gerbmaterialien nur um die Ermittelung relativer Werte handeln, indem man das Verhalten des Untersuchungsobjektes gegen ein bestimmtes Fällungsmittel mit dem vergleicht, welches eine notorisch gute Probe des gleichartigen Materials gegen dasselbe Fällungsmittel zeigt.

Um z. B. den Wert einer Eichenrinde als Gerbmaterial zu ermitteln, erhitzt man 20 bis 25 g einer richtigen Durchschnittsprobe im gepulverten Zustande eine Stunde lang mit $^3/_4$ Liter Wasser auf dem Wasserbade, verdünnt nach dem Erkalten auf 1 Liter und filtriert den Auszug durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß. Zu 50 ccm des auf diese Weise erzielten klaren Auszuges fügt man alsdann unter Umrühren aus einer Bürette so viel frisch bereiteter Gelatinelösung (5 g getrockneter Gelatine

auf 1 Liter) zu, bis durch weiteren Zusatz keine Trübung mehr eintritt. Ein Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder von etwas Chlorammonium beschleunigt die Klärung der Flüssigkeit. Den gleichen Versuch führe man unter Einhaltung derselben Bedingungen mit einem Durchschnittsmuster einer notorisch guten, zu Gerbereizwecken geeigneten Eichenrinde aus und vergleiche die in beiden Fällen verbrauchte Cubikcentimeterzahl von Gelatinelösung.

Zu genaueren Bestimmungen des Gerbstoffes dient gewöhnlich das maßanalytische Verfahren von Löwenthal-v. Schroeder oder das gewichtsanalytische Verfahren von v. Schroeder.

Nach dem maßanalytischen Verfahren wird der in Lösung gebrachte Gerbstoff durch Chamäleonlösung von bekanntem Gehalt oxydiert, und zwar direkt und nach Entfernung des Gerbstoffes durch Hautpulver. Die Differenz beider Bestimmungen ergibt dann die Chamäleonmenge, welcher der wirklich vorhanden gewesene Gerbstoff entspricht. Zu dieser Bestimmungsmethode ist erforderlich:

1. Chamäleonlösung, 10 g $KMnO^4$ zu 6 Liter gelöst; 2. Indigolösung, 30 g Indigcarmin (trockenes indigschwefelsaures Natrium) in 3 Liter verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und diese Lösung mit 3 Liter Wasser verdünnt; 3. Hautpulver: muß weiß, fein-wollig sein und darf an kaltes Wasser keine Stoffe abgeben, die Chamäleonlösung reduzieren (durch einen blinden Versuch mit 3 g des Hautpulvers zu konstatieren); 4. Tanninlösung, 2 g bei 100° getrockneten, reinsten Tannins zu 1000 ccm gelöst.

Zur Einstellung der Chamäleonlösung gegen die Indigolösung verdünnt man 20 ccm der letzteren mit 750 ccm Wasser, läßt aus einer mit Glashahn versehenen Bürette je 1 ccm der Chamäleonlösung auf einmal zufließen und rührt nach jedem Zusatz fünf bis zehn Sekunden lang stark um. Ist die Flüssigkeit nur noch hellgrün gefärbt, so läßt man vorsichtig, unter Umrühren, nur noch zwei bis drei Tropfen Chamäleonlösung auf einmal zufließen, bis die Flüssigkeit rein goldgelb erscheint. Die Titration selbst ist in einer weißen Porzellanschale oder in einem, auf weißes Papier gestellten Becherglase auszuführen. 20 ccm Indigolösung erfordern etwa 10,7 ccm Chamäleonlösung.

Zur Titerstellung der Chamäleonlösung (als Tannin ausgedrückt) vermischt man 10 ccm obiger Tanninlösung mit 750 ccm Wasser und 20 ccm Indigolösung und titriert diese Mischung in der gleichen Weise mit Chamäleonlösung, wie oben erörtert ist. Sind bei der Titration von 20 ccm Indigolösung a ccm, bei der Titration von 20 ccm Indigo- + 10 ccm Tanninlösung b ccm Chamäleonlösung verbraucht, so entsprechen $b - a$ ccm 10 ccm Tanninlösung = 0,02 g Tannin. Der so für 1 ccm Chamäleonlösung ermittelte Titer an Tannin ist noch mit 1,05 zur Erzielung des wahren Titers (auf Tannin, welches durch die Haut fällbar ist, bezogen) zu multiplizieren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffes in einem Gerbmaterial löst man Gerbstoffextrakte direkt in heißem Wasser und filtriert die zu 1 Liter verdünnte Lösung, den Rindenhölzern usw. entzieht man dagegen den Gerbstoff durch fünfmaliges Extrahieren und Abpressen mit je 200 ccm Wasser. Der erste Auszug wird durch einstündiges Stehen mit kaltem Wasser, die übrigen vier Auszüge werden durch Erhitzen im Wasserbade bereitet. Die gemischten Auszüge sind nach dem Erkalten zu 1 Liter zu verdünnen und dann klar zu filtrieren.

Zur Analyse verwende man 20 g Gerbmaterial, wenn voraussichtlich 5 bis 10 Proz. Gerbstoff in demselben enthalten sind, dagegen 10 g bei 10 bis 20 Proz., 5 g bei 20 und mehr Proz., 3 g bei 50 und mehr Proz. Gerbstoff

(z. B. Quebrachoextrakt). Die Gerbstofflösung muß einen derartigen Gehalt an Gerbstoff haben, daß 10 ccm derselben 4 bis 10 ccm Chamäleonlösung reduzieren.

Zur Ermittelung des Gerbstoffgehaltes obiger Gerbstofflösungen titriert man einesteils 10 ccm davon direkt mit Chamäleonlösung (unter Zusatz von 20 ccm Indigolösung), wie oben erörtert, andererseits behandelt man 50 ccm der Gerbstofflösung in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase, unter öfterem Umschütteln, 18 bis 20 Stunden lang mit 3 g eingeweichtem und dann wieder gut ausgepreßtem Hautpulver, filtriert hierauf und titriert von dem Filtrat 10 ccm abermals in obiger Weise mit Chamäleonlösung. Die Differenz des Chamäleonverbrauches wird unter Berücksichtigung des Tannintiters der Chamäleonlösung als Tannin berechnet. Die hieraus gefundenen Prozente (Löwenthalsche Prozente), z. B. 10 Proz., drücken jedoch nur aus, daß der aus der untersuchten Rinde extrahierte Gerbstoff (unter obigen Bedingungen) so viel Chamäleon reduziert, wie wenn diese Rinde 10 Proz. Tannin enthielte.

Bei dem sehr empfehlenswerten gewichtsanalytischen Gerbstoffbestimmungsverfahren[1]) dampft man 100 ccm obiger, zu 1 Liter verdünnter Gerbstofflösung, welche im Liter nicht mehr als 3,5 bis 4,5 g gerbende Substanzen enthält, in einem Platinschälchen im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet den Rückstand bei 100^0 (am besten im Vakuum) bis zum konstanten Gewicht und wägt: Gesamtmenge der löslichen Stoffe (G) —. Hierauf äschert man diesen Verdampfungsrückstand ein und ermittelt die Aschenmenge (A). $G - A$ ergibt dann die Menge der gelösten organischen Stoffe in 100 ccm Gerbstofflösung (O).

Hierauf digeriert man 200 ccm der Gerbstofflösung eine Stunde lang mit 10 g Hautpulver unter häufigem Umschwenken, preßt die Masse alsdann durch ein Leinenfilter ab und behandelt das Filtrat noch 24 Stunden lang mit 4 g Hautpulver. Von der filtrierten Flüssigkeit werden hierauf 100 ccm im Wasserbade verdampft, der Rückstand bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen. Alsdann äschert man denselben ein und zieht das Gewicht der Asche davon ab. Auf diese Weise ergibt sich die Menge der in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen Nichtgerbstoffe (N). Hiervon ist jedoch noch die geringe Menge der aus dem Hautpulver gelösten organischen Stoffe, die durch einen direkten, unter den gleichen Bedingungen auszuführenden Versuch zu ermitteln ist, in Abzug zu bringen. Die Menge des in 100 ccm Gerbstofflösung enthaltenen wirklichen Gerbstoffes ergibt sich schließlich als $O - N$.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung scheint sich bei einigen Gerbstoffen, z. B. dem Quebracho-, Catechu-, Fichtenrinden-, Eichenrinden-, Sumach-, Mimosagerbstoff und anderen, Protocatechusäure in der Kalischmelze liefernden Gerbstoffen (Stiasny), auch die Fällbarkeit derselben durch Formaldehyd, bei Gegenwart von Salzsäure, verwenden zu lassen. Zu diesem Zwecke versetzt man 50 ccm obiger Gerbstofflösung mit 50 ccm Wasser und 50 ccm offizineller Formaldehydlösung, erhitzt dieses Gemisch bis zum schwachen Sieden, fügt dann 25 ccm Salzsäure von 25 Proz. zu, erhitzt auf dem Wasserbade noch 10 Minuten und läßt hierauf die Flüssigkeit 45 Minuten lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der abgeschiedene Niederschlag ist dann auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der

[1]) Dieses Verfahren ist nach den Beschlüssen der internationalen Konferenz der Chemiker für Lederindustrie für die technischen Gerbstoffbestimmungen vereinbart. Über die Details desselben sind die Spezialwerke zu befragen.

sauren Reaktion auszuwaschen und schließlich bei 100° bis zur Gewichtskonstanz (am besten im Vakuum) zu trocknen (H. Franke). Bei dem geringen Molekulargewicht der CH^2-Gruppe, welche unter diesen Bedingungen mit 2 Mol. des hochmolekularen Gerbstoffes in Verbindung getreten ist (s. S. 1486), kann der gewogene Niederschlag direkt als Gerbstoff in Rechnung gestellt werden.

Bei der Prüfung der technisch verwendeten Gerbstoffe ist außer der Ermittelung des Gerbstoffgehaltes auch eine Bestimmung des Wassergehaltes durch Trocknen bei 100° (am besten im Vakuum) auszuführen.

Über die gewichtsanalytische Bestimmung siehe auch unter Teegerbsäure.

Eichenrindengerbsäure: $C^{17}H^{16}O^9$ (Etti), $C^{14}H^{14}O^7$ (Löwe), $C^{19}H^{16}O^{10}$ (Böttinger). Die in der Eichenrinde neben Eichenrot, Quercit, Lävulin, Traubenzucker, Gallussäure, Essigsäure, Harz und anderen Stoffen enthaltene Gerbsäure bildet ein amorphes, gelbbraunes oder rötlichweißes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich ist. Zur Darstellung derselben erschöpft man gepulverte Eichenrinde mit Alkohol von 90 Proz., verdunstet diesen Auszug zum Sirup, löst letzteren in der zehnfachen Menge Wasser und scheidet durch Zusatz von Chlornatrium das Eichenrindenrot ab. Das Filtrat wird hierauf zunächst durch Ausschütteln mit Äther von Gallussäure befreit und alsdann die Eichenrindengerbsäure durch Ausschütteln mit Essigäther extrahiert (Löwe). Brom scheidet aus der wässerigen Lösung der Eichenrindengerbsäure gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Flocken eines Dibromsubstitutionsproduktes aus. Durch Eisenchlorid wird sie tief schwarz gefärbt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Eichenrindengerbsäure nach Böttinger Traubenzucker und Eichenrindenrot (Eichenrindenphlobaphen): $C^{38}H^{26}O^{17}$, ein rotbraunes, amorphes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Von ätzenden Alkalien wird das Eichenrindenrot mit rotbrauner Farbe gelöst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Essigsäure, Protocatechusäure und Phloroglucin (?). Die Beziehungen, welche zwischen dem Eichenrindenrot und der Eichenrindengerbsäure obwalten, sind noch nicht sicher bekannt, ebenso ist es bisher unentschieden, ob die Eichenrindengerbsäure als ein Glycosid zu betrachten ist oder nicht. (Nach Etti und Löwe ist sie kein Glycosid.)

Als *Plumbum tannicum pultiforme* wird die Bleiverbindung der Eichenrindengerbsäure arzneilich angewendet. Zur Darstellung derselben wird die kolierte Abkochung von 8 Tln. Eichenrinde mit 40 Tln. Wasser durch Bleiessig (etwa 4 Tle.) gefällt, der etwa 12 Tle. betragende Niederschlag nach dem Absetzen auf einem Colatorium gesammelt und nach sorgfältigem Abtropfen mit einem Teil Alkohol von 90 Proz. vermischt. Als *Plumbum tannicum siccum* wird der ausgewaschene, bei 25 bis 30° getrocknete Niederschlag bezeichnet, welcher bei der Fällung von 10 Tln. Bleiessig, die zuvor mit 50 Tln. Wasser verdünnt sind, mit Tanninlösung (aus etwa 4 Tln. bereitet) resultiert. Graugelbes Pulver.

Eichenholzgerbsäure: $C^{15}H^{16}O^{11} + 2H^2O$ (Böttinger), die Gerbsäure des Eichenholzes, bildet ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, hygroskopisches Pulver. Die wässerige Lösung wird durch Brom, zum Unterschied von der Eichenrindengerbsäure, nicht gefällt. Eisenchlorid ruft eine blauviolette Färbung hervor. Durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht die Eichenholzgerbsäure in eine grauweiße, amorphe, in Wasser unlösliche Pentaacetylverbindung, die Aceteichenholzgerbsäure: $C^{15}H^7(C^2H^3O)^5O^9$, über.

Der Eichenrindengerbsäure sehr ähnlich ist die in der Weidenrinde enthaltene Weidengerbsäure, welche mit Eisenchloridlösung eine blauschwarze Fällung liefert.

Fichtenrindengerbsäure: $C^{21}H^{20}O^{10}$, liefert beim Kochen mit Salzsäure Fichtenrot: $C^{42}H^{34}O^{17}$. Brom ruft eine Fällung hervor: $C^{21}H^{14}Br^{6}O^{10}$, (Böttinger).

Hemlockgerbsäure: $C^{20}H^{18}O^{10}$, die Gerbsäure der Rinde von *Abies canadensis*, liefert beim Kochen mit Salzsäure Hemlockrot: $C^{40}H^{30}O^{17}$, durch Einwirkung von Brom Tetrabromhemlockgerbsäure: $C^{20}H^{14}Br^{4}O^{10}$, (Böttinger).

Die von Kawalier und Rochleder untersuchten Gerbsäuren der Kiefernrinde und der Kiefernnadeln, die Pinicortannsäure, Cortepinitannsäure, Tannecortepinsäure, Pinitannsäure, Oxypinotannsäure, Tannopinsäure, Ceropinsäure usw., ebenso die Gerbsäure der Blätter von *Ledum palustre,* die Leditannsäure, nach Rochleder identisch mit dem Gerbstoff der Roßkastanie, sind nur höchst unvollkommen bekannt.

Chinagerbsäure: $C^{14}H^{16}O^{9}$ (Schwarz), $C^{43}H^{50}O^{20}$ (Schuett). Die in der Mehrzahl der Chinarinden enthaltene Chinagerbsäure bildet ein hellgelbes, zerreibliches, hygroskopisches Pulver von herbem Geschmack. Sie löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, färbt Eisenoxydsalze grün, fällt Leim-, Eiweiß-, Stärke- und Brechweinsteinlösung und wird durch verdünnte Säuren in Glycose und Chinarot gespalten. Mit eisenhaltiger Schwefelsäure liefert die Chinagerbsäure nach Beitter eine ähnliche Reaktion wie das Digitoxin (s. dort). Das Chinarot: $C^{28}H^{22}O^{14}$ (Rembold), welches vorzugsweise die Farbe der roten und braunen Chinarinden bedingt, ist ein rotbraunes, in Wasser kaum lösliches Pulver. Alkohol, Salmiakgeist, sowie Kali- oder Natronlauge lösen dasselbe mit rotbrauner Farbe auf. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt daraus im wesentlichen Protocatechusäure. Dem Chinarot verwandt scheint das Chinaphlobaphen der gelben Chinarinden und das Lignoïn der Huanuco-Chinarinde zu sein.

Chinovagerbsäure: $C^{28}H^{36}O^{16}$ (Hlasiwetz), ist die Gerbsäure der als *China nova* bezeichneten Rinde. Sie bildet eine bernsteingelbe, zerreibliche Masse von herbem Geschmack, welche leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich ist. Sie färbt Eisenoxydsalze dunkelgrün, fällt aber Leimlösung nicht. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird sie gespalten in Traubenzucker und Chinovarot: $C^{24}H^{24}O^{10}$ (Hlasiwetz). Letzteres findet sich auch bereits fertig gebildet in der *China nova* vor. Es ist eine fast schwarze, harzartige, in Wasser unlösliche, in Alkohol, Äther und Ammoniak lösliche Masse.

Ratanhiagerbsäure, die Gerbsäure der Ratanhiawurzel (von *Krameria triandra*), ist eine rötliche, amorphe Masse, die durch Kochen mit verdünnten Säuren in Traubenzucker und Ratanhiarot: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (Grabowski), $C^{20}H^{20}O^{9}$ (Raabe), gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Ratanhiarot Phloroglucin und Protocatechusäure.

Filixgerbsäure, die Gerbsäure der Farrenkrautwurzel (von *Aspidium Filix mas*), ist der Chinagerbsäure ähnlich. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt. Verdünnte Säuren spalten sie in Traubenzucker und Filixrot: $C^{26}H^{18}O^{12}$ (Malin).

Nach R. Reich kommt der Filixgerbsäure die Formel $C^{82}H^{72}N^{2}O^{36} + 2\,H^{2}O$, dem beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure gebildeten Filixrot

die Formel $C^{78}H^{64}N^2O^{30}$ zu. W. Wollenweber gibt der Filixgerbsäure die Formel $C^{41}H^{44}NO^{22} + 2H^2O$. Beim Trocknen bei Temperaturen über 100° geht die Filixgerbsäure unter Wasserabspaltung in anhydridartige Verbindungen über. Durch Einwirkung von Brom gehen die Filixgerbsäure und deren Anhydride in amorphe, in Wasser wenig lösliche Bromsubstitutionsprodukte über.

Barythydrat ruft in der wässerigen Lösung der Filixgerbsäure einen blauen, bald in Hellrot übergehenden Niederschlag hervor. Chlorkalklösung erzeugt einen dunkelbraunen bis schwarzgrünen Niederschlag, der sich bei einem gewissen Überschuß des Fällungsmittels bis citronengelb aufhellt. Filixgerbsäure liefert ferner die Jodoformreaktion (Wollenweber).

Das ätherische Filixöl ist ein hellgelbes, filixartig riechendes Liquidum von 0,85 bis 0,86 spez. Gew. bei 15°. Dasselbe enthält freie Fettsäuren, unter denen Buttersäure vorherrscht, sowie Ester der Fettsäurereihe des Hexyl- und Octylalkohols (Ehrenberg).

Außer 0,04 Proz. ätherischen Öls, Rohrzucker, Fetten, Harzen und anderen bisher wenig charakterisierten Stoffen enthält die Filixwurzel Filicin, Aspidol (s. dort) und andere Verbindungen. Befeuchtet man mit dem Saft eines eben durchschnittenen, frischen Filixrhizoms einen Fichtenspan und übergießt letzteren alsdann mit rauchender Salzsäure, so tritt allmählich eine mehr oder minder intensive Rotfärbung ein (Wollenweber).

Granatgerbsäure: $C^{20}H^{16}O^{13}$ (Rembold) ist neben Gallussäure in der Wurzelrinde von *Punica Granatum* enthalten. Sie bildet eine bräunlichgelbe, adstringierend schmeckende Masse, welche löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther ist. Mit Eisenchloridlösung liefert sie einen tiefschwarzen Niederschlag. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie in Ellagsäure (s. S. 1203) und Traubenzucker gespalten.

Die bisher als **Kaffeegerbsäure** bezeichnete Verbindung findet sich in den Blättern und Samen des Kaffeebaumes (Pfaff, Rochleder, Stenhouse, Hlasiwetz), in dem Kraut von *Scrophularia nodosa* (Koch), in den Blättern von *Ilex paraguayensis* (Stenhouse, Kunz-Krause), in den Ignatiusbohnen und in den Brechnüssen (Sander), sowie nach Rochleder und Hlasiwetz auch in der Caincawurzel (von *Chiococca racemosa*). Diese Kaffeegerbsäure sollte eine gummiartige, adstringierend schmeckende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse bilden, welche Eisenoxydsalzlösung grün färbt und Eisenoxydulsalzlösung auf Zusatz von Ammoniak schwarz fällt. An der Luft, besonders bei Gegenwart von etwas Ammoniak, sollte sich die Kaffeegerbsäure leicht verändern und sich infolgedessen dann mit grünlicher oder bläulicher Farbe, infolge der Bildung von wenig charakterisierten, als Viridinsäure, Caffeansäure oder Coerulinsäure bezeichneten Verbindungen, lösen. Nach Gorter besteht die Kaffeegerbsäure früherer Autoren aus einem Gemisch von Chlorogensäure, Coffalsäure und anderen Verbindungen.

Die **Chlorogensäure:** $C^{32}H^{38}O^{19}$, ist in dem Kaffee als chlorogensaures Kalium-Coffeïn: $C^{32}H^{36}K^2O^{19}(C^8H^{10}N^4O^2)^2 + 2H^2O$, enthalten (3,3 Proz.). Diese Verbindung scheidet sich bei längerem Stehen des aus ungebranntem Kaffee mit Alkohol von 65 Vol.-Proz. bereiteten Extraktes in Kristallen aus, welche durch Umkristallisieren aus Alkohol von 60 Vol.-Proz. gereinigt werden können. Farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Zur Gewinnung der Chlorogensäure wird jenes Salz in der vierfachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit einer zur Bildung von K^2SO^4 berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, dann durch Ausschütteln mit Chloroform von Coffeïn befreit und schließlich zur Kristallisation beiseite gesetzt. Die Chlorogen-

säure bildet nadelförmige, bei 208⁰ schmelzende Kristalle, die sich schwer (1 : 25) in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton lösen. Linksdrehend. Dieselbe ist zweibasisch. Durch Alkalien wird sie in Kaffeesäure (s. S. 1217) und Chinasäure (s. S. 1205) gespalten. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne Färbung hervor, die auf Zusatz von Sodalösung in Blau oder Rotviolett übergeht.

Wird eine geringe Menge Chlorogensäure eine Stunde lang mit verdünnter Salzsäure (1 Tl. konz. Salzsäure, 4 Tle. Wasser) gekocht, so resultiert eine rotviolette, blau fluoreszierende Flüssigkeit, welcher das Reaktionsprodukt durch Schütteln mit Äther mit gelblicher Farbe entzogen wird. Wird dieser Ätherauszug hierauf durch Schütteln mit verdünnter Natriumbicarbonatlösung und mit Wasser entsäuert und alsdann mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung (4 ccm Wasser, 1 Tropfen Eisenchloridlösung von 5 Proz.) zusammengebracht, so tritt nach dem Umschütteln im Verlauf von 1 bis 2 Minuten eine violette Färbung der wässerigen Schicht ein. Diese Reaktion kann zum Nachweis der im Pflanzenreiche sehr verbreitet vorkommenden Chlorogensäure dienen (Gorter). Ammoniak färbt die Lösung der Chlorogensäure zunächst gelb und allmählich grün. Gelatinelösung wird durch Chlorogensäure nicht gefällt.

Coffalsäure: $C^{34}H^{54}O^{15}$, findet sich in der Mutterlauge des chlorogensauren Kalium-Coffeïns. Farblose, rhombische, bei 255⁰ schmelzende Kristalle von süßem Geschmack; schwer löslich in Wasser und in Alkohol. Beim Kochen mit Säuren oder Ätzalkalien spaltet die Coffalsäure Isovaleriansäure ab.

Teegerbsäure. Die in dem chinesischen Tee neben Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$, und Gallussäure (Boheasäure) vorhandene Gerbsäure soll mit der Gallusgerbsäure identisch sein (Hilger, Tretzel).

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Teeblättern extrahiert man nach Eder 2 g einer guten Durchschnittsprobe wenigstens dreimal mit je 100 ccm Wasser eine halbe bis eine Stunde lang im Wasserbade, erhitzt alsdann die gesamten filtrierten Auszüge bis nahe zum Sieden, wobei sich der etwa gebildete Niederschlag von gerbsaurem Coffeïn wieder löst, und fügt hierauf 25 bis 30 ccm einer Lösung von Kupferacetat (1 : 20) zu. Der sofort entstehende flockige, braune Niederschlag von gerbsaurem Kupferoxyd ist sodann auf einem Filter zu sammeln, mit heißem Wasser auszuwaschen, zu trocknen und in einem Porzellantiegel zu glühen. Nach dem Erkalten werde der Tiegelinhalt mit Salpetersäure befeuchtet, die Salpetersäure verdampft, der Rückstand abermals geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator als Kupferoxyd: CuO, gewogen. Anstatt den geglühten Kupferniederschlag mit Salpetersäure in Kupferoxyd überzuführen, kann man denselben auch durch Glühen im Wasserstoffstrom in metallisches Kupfer überführen und letzteres nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom zur Wägung bringen. 1 g Kupferoxyd = 0,799 g Kupfer entsprechen 1,3061 g Gerbstoff[1]).

---

[1]) Der Durchschnittsgehalt an Gerbstoff usw. beträgt im guten schwarzen (a) und grünen Tee (b):

	Wasser	Coffeïn	Gerbstoff	Extrakt	Asche
a)	10 bis 12	1,3 bis 3,5	10,0	38,7	5,6
b)	10 „ 12	1,3 „ 3,5	12,4	41,3	5,7

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Trocknen bei 100⁰, die des Extraktgehaltes durch öfteres Aufbrühen (bis zur Farblosigkeit der Auszüge) von 5 g Tee mit kochendem Wasser, Filtrieren der heißen Auszüge nach je halbstündigem

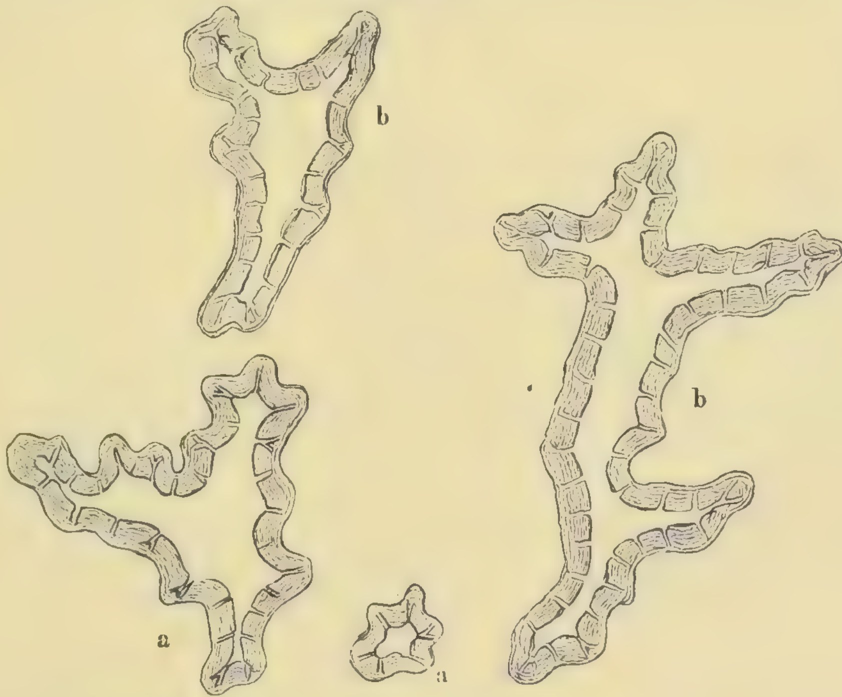
Die Bestimmung des Gerbstoffes im Tee kann auch, unter Anwendung von 10 g, nach der maßanalytischen Methode von Löwenthal-v. Schroeder, oder nach der gewichtsanalytischen Methode von v. Schroeder (s. S. 1477 u. f.) zur Ausführung gelangen.

Das in einer Menge von 0,006 Proz. in den frisch fermentierten Teeblättern enthaltene Teeöl besitzt ein spez. Gew. von 0,866 bei 26°; dasselbe

---

Stehen, Eindampfen in einem gewogenen Schälchen und Wägen des Rückstandes, nach dem Trocknen bei 100°. Derselbe soll im Minimum 30 Proz. betragen. Bei zahlreichen Extraktbestimmungen, die Verfasser von guten Handelssorten in obiger Weise ausführen ließ, wurden jedoch, mit Ausnahme von einigen Originalproben, nur 25

Fig. 101.



Spicularzellen von Thea, 300 fache Vergrößerung (aus dem Parenchym eines älteren Blattes). *a* Querschnitt, *b* Längsschnitt.

Fig. 102.



Blätter von *Thea chinensis L. var. Bohea**). *a* Knospenzustand, *b c d e* weiter entwickelt.

*) Die obigen Abbildungen der Teeblätter usw. sind auf Veranlassung des Verfassers von Herrn Apotheker Dr. Adolf Meyer für dieses Lehrbuch nach der Natur gezeichnet worden.

enthält nach van Romburgh einen bei 153 bis 154° siedenden, fuselartig riechenden Alkohol $C^6H^{12}O$ und Salicylsäure-Methyläther.

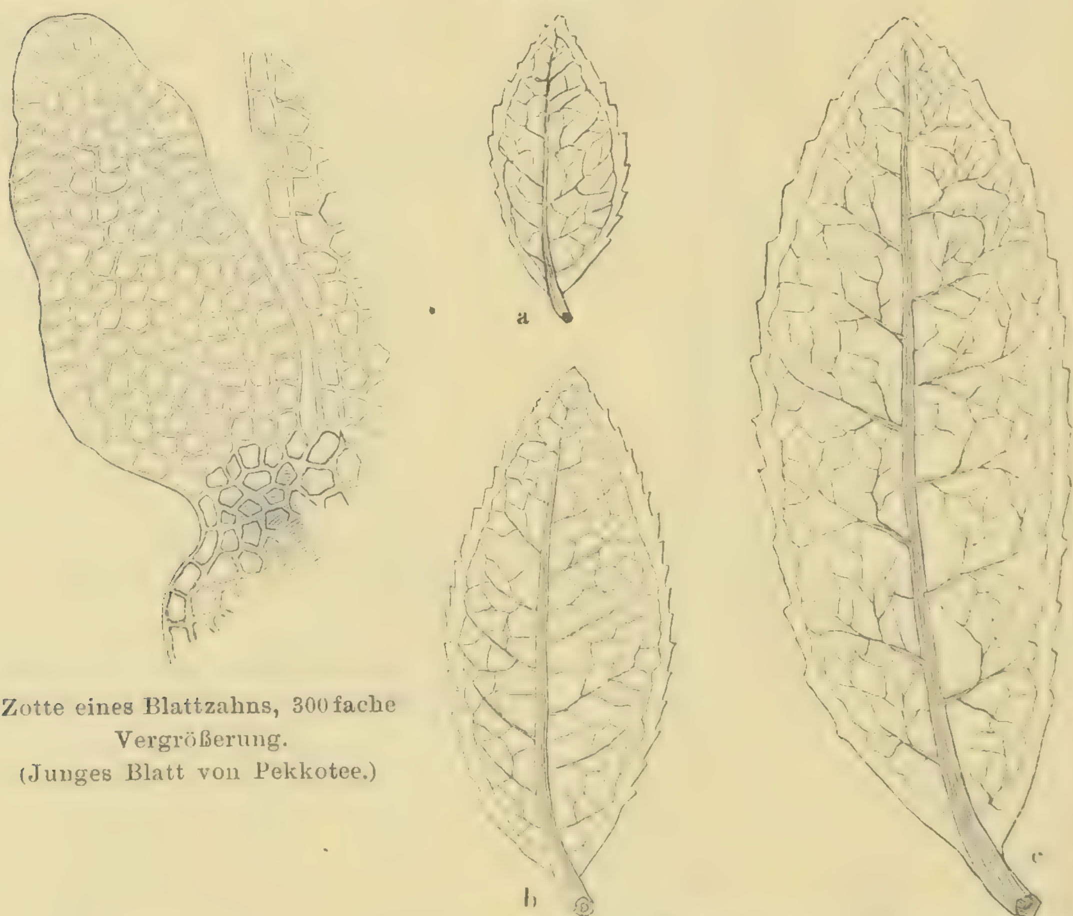
Moringerbsäure: $C^{13}H^{10}O^6 + H^2O$ (Hlasiwetz), **Maclurin**, findet sich, begleitet von Morin (s. dort), im Gelbholz, dem Stammholz der in Westindien heimischen *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria.* Der kochend bereitete wässerige Auszug des Gelbholzes scheidet beim Abkühlen zunächst

---

bis 28 Proz. Extrakt gefunden. Die Extraktbestimmung kann auch indirekt ausgeführt werden, indem man die extrahierten Blätter wieder bei 100° trocknet und die Differenz im Gewicht, nach Abzug des entsprechenden Wassergehaltes der ursprünglichen Teeblätter, als Extrakt berechnet.

Die Teeasche, deren Menge 8 Proz. nicht übersteige, sei zur Hälfte in Wasser löslich und enthalte nur geringe Mengen Eisen. Über die Bestimmung des

Fig. 103.



Zotte eines Blattzahns, 300 fache Vergrößerung. (Junges Blatt von Pekkotee.)

Blätter von *Thea chinensis L. var. viridis.* *a* kaum entfaltet, *b* halb ausgewachsen, *c* vollständig ausgebildet.

Fig. 104.

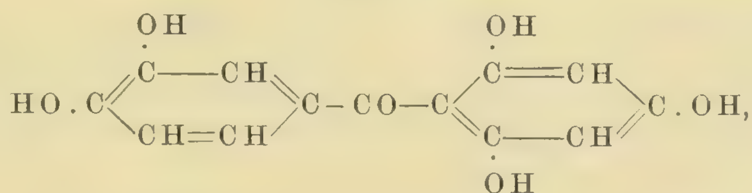


Haar des Blattes von Thea (kleines Exemplar), Vergrößerung 300.

Coffeïns siehe dort; über den Nachweis von Catechu siehe unten, über den des Campecheholzextraktes siehe unter Hämatoxylin.

Die Hauptverfälschung des Tees besteht in einem Zusatz von bereits extrahierten und wieder getrockneten Teeblättern, sowie bisweilen auch von anderen gerb-

das schwer lösliche Morin ab, während das leicht lösliche Maclurin aufgelöst bleibt. Letzteres wird durch Eindampfen der von dem Morin getrennten Flüssigkeit, Versetzen derselben mit Salzsäure und Umkristallisieren des sich abscheidenden gelben Niederschlages aus Salzsäure enthaltendem Wasser gewonnen. Die Moringerbsäure bildet im vollkommen reinen Zustande ein hellgelbes, kristallinisches, wasserfrei bei 200° schmelzendes Pulver von süßlichem, adstringierendem Geschmack. Sie löst sich leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung fällt Eisenoxydsalze schwarzgrün. Schmelzendes Kalihydrat spaltet die Moringerbsäure in Phloroglucin und Protocatechusäure. Die gleiche Zersetzung findet beim Kochen mit starker Kalilauge, sowie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 120° statt. Bei der trockenen Destillation derselben bildet sich Brenzcatechin und Phenol. Die Moringerbsäure (Maclurin) steht in ihrer Konstitution dem Catechin (s. S. 1456) nahe. Dieselbe ist als Pentaoxy-Benzophenon:



anzusehen. Durch Einwirkung von Dimethylsulfat und KOH in alkoholischer Lösung wird die Moringerbsäure in Maclurinpentamethyläther: $C^{13}H^{5}O(O.CH^{3})^{5}$, verwandelt, welcher weiße, blättrige, bei 157° schmelzende Kristalle bildet. Dieselbe Verbindung wird erhalten bei der Einwirkung des Chlorids der Veratrumsäure (s. S. 1192) auf Phloroglucintrimethyläther: $C^{6}H^{3}(O.CH^{3})^{3}$, (Kostanecki, Lampe).

Durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure soll das Maclurin in Phloroglucin und das farblose, flimmernde Kriställchen bildende, wenig beständige Machromin: $C^{14}H^{10}O^{5} + 3H^{2}O$ (?), übergehen. Letztere Verbindung soll wenig in Wasser und Alkohol, leichter in Äther löslich sein und soll die heiß bereitete wässerige Lösung derselben sich an der Luft blau färben. Eisenchlorid soll in der verdünnten alkoholischen Lösung des

---

stoffhaltigen Blättern, wie von Weiden, Pappeln, Erdbeeren, *Epilobium angustifolium*, Schlehen, Rosen, Eschen usw. Erstere Verfälschung kennzeichnet sich durch geringen Extrakt-, Gerbstoff- und Coffeïngehalt, letztere, nach dem Aufweichen in warmem Wasser, durch die Form. Die ausgewachsenen Teeblätter charakterisieren sich ferner durch die eigentümlichen, dickwandigen Spicularzellen (Fig. 101 a. S. 1483), welche sich im Parenchym nahe den Mittel- und stärkeren Seitenrippen befinden. Diese Spicularzellen fehlen den jüngeren Blättern, welche die feinen Pekko- und Imperialsorten bilden. Bei letzteren sind die stets wohl erhaltenen Zotten der Blattzähne (Fig. 103 a. S. 1484) und die zahlreichen eigentümlichen Haare (Fig. 104 a. S. 1484) für die Erkennung von Bedeutung. Die Spicularzellen werden durch Aufweichen der Teeblätter in verdünnter Kalilauge sichtbar gemacht.

Auch Färbungen des Tees mit Berlinerblau, Curcuma und Indigo, Graphit, Campecheholzextrakt usw. sind bisweilen vorgekommen.

Die Gegenwart von Catechu macht sich in dem Tee zunächst durch den Geschmack und die mehr oder minder rotbraune Färbung des heißen wässerigen Auszuges bemerkbar; echter Tee liefert unter den gleichen Bedingungen einen weit weniger gefärbten, nur gelblichen oder bräunlichgelben Aufguß. Der heiß bereitete wässerige Auszug des echten Tees erleidet ferner durch Bleiacetat eine schmutziggelbe, catechuhaltiger dagegen eine rotbraune Fällung. Man benutze hierzu ein Vergleichsobjekt von notorisch gutem Tee.

Machromins zunächst eine violette, später blaue Färbung hervorrufen (Hlasiwetz, Pfaundler).

Das Gelbholzextrakt findet Verwendung in der Färberei.

Kastaniengerbsäure: $C^{26}H^{24}O^{12}$ (?), ist in der Rinde der Wurzel, des Stammes, der Äste, der Fruchtschalen, sowie den Deckblättern der Blatt- und Blütenknospen von *Aesculus hippocastanum* enthalten (Rochleder). Sie bildet ein fast farbloses, adstringierend schmeckendes, in Wasser, Alkohol und Äther lösliches Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Salzsäure scheiden sich rote Flocken von Kastanienrot: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (?), ab, die beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure liefern.

Mit der Kastaniengerbsäure soll nach Rochleder identisch sein der Gerbstoff der Wurzelrinde des Apfelbaumes, der Nadeln von *Abies pectinata* und der Blätter von *Ledum palustre.*

Fraxinusgerbsäure: $C^{26}H^{32}O^{14}$, findet sich in den Blättern von *Fraxinus excelsior* (Gintl, Reinitzer). Sie bildet eine gelbbraune, hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, die durch Säuren aus ihrer wässerigen Lösung gefällt wird. Eisenchlorid bewirkt eine dunkelgrüne, auf Zusatz von Soda rot werdende Färbung. Mit Braunstein und Schwefelsäure oxydiert, liefert die Fraxinusgerbsäure Chinon. Sie reduziert Fehlingsche Kupferlösung.

Quebrachogerbsäure: $C^{26}H^{28}O^{10}$ (Arata), $C^{45}H^{50}O^{20}$ (Strauß, Gschwendner), $C^{19}H^{16}O^{7}$ (H. Franke), die Gerbsäure des Holzes von *Quebracho colorado,* liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin und Guajacol, beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure (Arata). Dient im ausgedehnten Maße in der Gerberei. Die Methylenverbindung der Quebrachogerbsäure kommt nach H. Franke durch die Formel $CH^{2}(C^{19}H^{15}O^{7})^{2}$ zum Ausdruck.

Die Gerbstoffe der Mimosarinde, der Manglerinde, der Chestnutoakrinde und mancher anderer, in der Gerberei verwendeter Rinden sind bisher nicht näher bekannt. Das gleiche gilt von den als Bablah bezeichneten Hülsenfrüchten verschiedener Akaziaarten, die auch zum Gerben und Schwarzfärben benutzt werden.

Malettotannin: $C^{19}H^{20}O^{9}$, wird der Gerbstoff der Rinde von *Eucalyptus occidentalis* benannt. Braunes, nicht hygroskopisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver. Dasselbe fällt Gelatinelösung und gibt mit Ammoniak und Natronlauge eine rote Färbung. Beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid geht das Malettotannin in eine weiße, in Wasser unlösliche Verbindung $C^{38}H^{28}O^{17}(C^{2}H^{3}O)^{10}$ über. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert es Malettorot: $C^{57}H^{50}O^{22}$, ein zinnoberrotes, in Wasser unlösliches Pulver. Beim Kochen des Malettotannins mit Zinkstaub und Natronlauge werden geringe Mengen von Gallussäure und Phloroglucin, bei der trockenen Destillation Pyrogallol und andere Phenole gebildet (Dekker).

Nach Strauß und Gschwendner hat das Malettotannin dieselbe Zusammensetzung wie die Chinagerbsäure und der Quebrachogerbstoff.

Mangrovegerbstoff: $C^{24}H^{26}O^{12}$, der Gerbstoff des Bastes von *Rhizophora Mangle* (24,5 Proz.), bildet ein rotbraunes, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver. Eisenchlorid ruft in der Lösung desselben einen braungrünen Niederschlag hervor. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird die hellgelbe, kristallisierbare, bei 205° schmelzende

Verbindung $C^{24}H^{23}O^{11}.C^2H^3O$ gebildet. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht ein unlösliches Gerbstoffrot: $C^{48}H^{46}O^{21}$ (Sack).

Der **Sumachgerbstoff** der jüngeren Zweige von *Rhus coriaria*, welcher im Handel als ein feines Pulver vorkommt, soll nach Löwe Gallusgerbsäure, nach Stenhouse Gallussäure enthalten. Nach Strauß und Gschwendner ist der Sumachgerbstoff zwar der Gallusgerbsäure in den Reaktionen sehr ähnlich, jedoch gibt er mit Barytwasser eine hellgrüne Fällung, während Gallusgerbsäure eine blaue Fällung liefert. Derselbe soll durch die Formel $C^{31}H^{27}O^{19}.OCH^3$ zum Ausdruck kommen.

Der **Erlenholzgerbstoff:** $C^{27}H^{28}O^{11}$, aus dem Holz von *Alnus glutinosa* darstellbar, ist eine rotbraune, in kochendem Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Masse. Gibt mit Eisenchlorid eine schmutzig grüne Färbung. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird Erlenrot: $C^{23}H^{22}O^8$, und Traubenzucker gebildet. Liefert bei der trockenen Destillation Brenzcatechin und beim Schmelzen mit Kalihydrat Phloroglucin und Protocatechusäure (Dreykorn, Reichard).

Tormentillgerbsäure: $C^{26}H^{22}O^{11}$ (Rembold), findet sich neben geringen Mengen von Ellagsäure und viel Chinovasäure in der Wurzel von *Potentilla tormentilla*. Sie ist eine amorphe, gelblichrötliche, in Wasser leicht lösliche Masse, welche durch verdünnte Säuren in Tormentillrot und Zucker gespalten wird. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt.

Hopfengerbsäure: $C^{25}H^{24}O^{13}$ (Etti). Die Gerbsäure der Hopfenzapfen bildet ein rehfarbiges, in Wasser, verdünntem Alkohol und Essigäther leicht lösliches Pulver. Die wässerige Lösung fällt Eiweiß, macht Leimlösung opalisierend, ohne jedoch eine Fällung zu verursachen, und färbt sich mit Eisenchlorid dunkelgrün. Beim Kochen mit verdünnten Säuren spaltet sie sich in amorphes, zimtbraun gefärbtes Hopfenrot: $C^{19}H^{14}O^8$, und Traubenzucker. Das Hopfenrot wird durch schmelzendes Kalihydrat in Phloroglucin und Protocatechusäure übergeführt.

pecacuanhasäure: $C^{14}H^{18}O^7$ (Willigk), $C^{17}H^{26}O^{10}$ (Kimura), der Wurzel von *Cephaëlis Ipecacuanha*, wurde von Pelletier für Gallusgerbsäure, bzw. Gallussäure gehalten. Rötlichbraune, amorphe, hygroskopische Masse, deren wässerige Lösungen durch Eisenoxydsalze grün, bei Zusatz von Ammoniak, schwarz gefärbt werden. Die Ipecacuanhasäure, welche an der Wirksamkeit der Ipecacuanhawurzel kaum beteiligt ist, scheint glycosidartiger Natur zu sein.

Rheumgerbsäure: $C^{26}H^{26}O^{14}$ (Kubly), der Rhabarberwurzel ist ein gelbbraunes Pulver, dessen Lösung Leimlösung fällt und mit Eisenchlorid einen schwarzgrünen Niederschlag liefert. Beim Kochen mit verdünnten Säuren entsteht gärungsfähiger Zucker und schwer lösliche Rheumsäure: $C^{20}H^{16}O^6$.

Hamamelisgerbstoffe. Die Rinde von *Hamamelis virginica* enthält neben einem Äther des Phytosterins (s. S. 740), Gallussäure, Traubenzucker, Hamamelitannin und Glycosidgerbstoff (F. Grüttner).

Das Hamamelitannin: $C^{14}H^{14}O^9 + 5H^2O$, bzw. $2^1/_2H^2O$, bildet eine harte, farblose, aus zu Kugeln vereinigten Nadeln bestehende, kristallinische Masse, die leicht in heißem, schwerer in kaltem Wasser löslich ist. Alkohol, Äther und Aceton lösen bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig davon auf. Bei 100^0 getrocknet schmilzt das Hamamelitannin bei 203^0. Eiweiß-, Leim- und Alkaloidlösungen werden durch dasselbe gefällt. Unter Umständen resultiert das Hamamelitannin nur in amorpher Form. Rechtsdrehend.

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Hamamelitannin Gallussäure, neben anderen, auf Fehlingsche Kupferlösung reduzierend wirkenden Stoffen. Auch der amorphe, rotbraune Glycosidgerbstoff liefert beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Gallussäure, neben rechtsdrehendem Zucker und anderen Verbindungen.

Kolatannin: $C^{16}H^{20}O^{8}$, ist frei und an Coffeïn gebunden in der Kolanuß enthalten. Milchfarbiges, in Wasser, Alkohol und Essigäther leicht lösliches Pulver. Gibt mit Ferriacetatlösung eine grüne Färbung. Beim Erhitzen auf 110 bis 150^{0} geht das Kolatannin in Anhydride verschiedener Zusammensetzung über. Beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht Pentaacetyl-Kolatannin: $C^{16}H^{15}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{8}$, als weißes, in Wasser unlösliches Pulver. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird aus Kolatannin kein Zucker abgespalten. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet (Knox, Prescott).

Sequojagerbstoff: $C^{21}H^{20}O^{10}$, findet sich in den Zapfen von *Sequoja gigantea*. Rotbraunes, in Wasser und in Alkohol lösliches Pulver. Beim Erhitzen auf 200^{0} entsteht Pyrogallol, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure ein Phlobaphen, sowie Gallussäure und Zucker (Heyl).

Über das Nucitannin, welches sich nach Phipson neben Ellagsäure und Gallussäure in den Walnußschalen finden soll, ebenso wie über die Callutannsäure des Heidekrautes, nach Rochleder $C^{14}H^{14}O^{9}$, die Rhodotannsäure der Blätter von *Rhododendron ferrugineum*, nach Schwarz $C^{14}H^{12}O^{7}$, die Aspertannsäure des Waldmeisters, nach Schwarz $C^{14}H^{18}O^{9}$, die Tanacetumgerbsäure des Krautes und der Blüten von *Tanacetum vulgare*, nach Leppig beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Catechin liefernd, und viele andere Gerbstoffe ist bisher nichts Zuverlässiges bekannt.

Über Catechugerbsäure und über Kinogerbsäure s. S. 1454 u. f., über Gallusgerbsäure s. S. 1197, über Dividivigerbsäure, Cyclogalli-pharsäure und Chebulinsäure s. S. 1204.

K. Flechtensäuren.

Von den Säuren, welche in den Flechtenarten vorkommen, den sogenannten Flechtensäuren, sind bereits S. 533 die Roccellsäure: $C^{17}H^{32}O^{4}$, und S. 1192 die Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$, erwähnt worden. Im nachstehenden sollen noch einige andere derartige Säuren, die ihrer chemischen Konstitution nach zu den aromatischen Verbindungen zählen, eine kurze Besprechung finden. Diese Flechtensäuren lassen sich den betreffenden Flechten durch Äther, Chloroform oder Benzol entziehen.

Lecanorsäure: $C^{16}H^{14}O^{7} + H^{2}O$ (Orsellsäure, Diorsellinsäure), findet sich in mehreren Flechten der Gattungen *Roccella, Lecanora, Parmelia* und *Urceolaria* (namentlich *R. tinctoria*), denen sie durch Extrahieren mit Äther entzogen wird. Sie kristallisiert in farb-, geruch- und geschmacklosen, (wasserfrei) bei 166^{0} schmelzenden Nadeln, welche in Wasser fast unlöslich sind. Beim Kochen mit Wasser, Eisessig oder ätzenden Alkalien wird sie in 2 Mol. Orsellinsäure: $C^{8}H^{8}O^{4}$ (s. S. 1192), zerlegt. Bei der trockenen Destillation liefert sie Orcin (s. S. 1114). Eisenchlorid und auch wenig Chlorkalklösung färben die weingeistige Lösung der Lecanorsäure, ebenso wie die der Orsellinsäure, dunkel purpurrot (Schunck, Stenhouse, Rochleder, O. Hesse, W. Zopf).

Erythrin: $C^{20}H^{22}O^{10} + H^2O$ (Erythrinsäure, Diorsellinsäure-Erythritäther), ist in *Roccella fuciformis s. Montagnei* und vielleicht auch noch in einigen anderen Flechten enthalten, welchen es durch Extraktion mit kalter Kalkmilch oder mit Äther entzogen wird. Das Erythrin kristallisiert in sternförmig gruppierten, geruch- und geschmacklosen Nadeln, welche in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Wasserfrei schmilzt das Erythrin bei 148°. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es in Orsellinsäure (s. S. 1192) und Pikroerythrin: $C^{12}H^{16}O^7 + H^2O$ (Orsellinsäure-Erythritäther), welches bei anhaltendem Kochen weiter in Erythrit: $C^4H^{10}O^4$, und Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$, gespalten wird. Eisenchlorid und auch wenig Chlorkalklösung färben die alkoholische Lösung des Erythrins purpurrot (Heeren, Schunck, Stenhouse, Strecker, O. Hesse, de Luynes).

Oxyroccellsäure: $C^{17}H^{32}O^5$, ist nach O. Hesse neben Erythrin in *Roccella Montagnei* usw. enthalten. Sie bildet fettig anzufühlende, farblose, bei 128° schmelzende Blättchen oder Nadeln, die leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform löslich sind. Mit Eisenchlorid und Chlorkalklösung gibt sie keine Reaktion (O. Hesse).

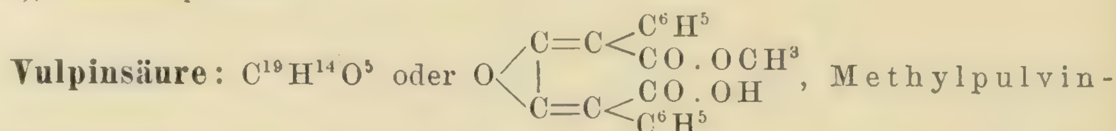
Evernsäure: $C^{17}H^{16}O^7$, kommt in *Evernia Prunastri* und in *Ramalina pollinaria* vor und wird daraus durch Ausziehen mit Kalkmilch und Ausfällen mit Salzsäure gewonnen. Sie bildet kleine, weiße, bei 168° schmelzende Kristalle, die in kaltem Wasser unlöslich sind. Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt sie in Everninsäure: $C^9H^{10}O^4$, und Orsellinsäure: $C^8H^8O^4$. Die Everninsäure kristallisiert in farblosen, bei 157° schmelzenden Nadeln. Ihre Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie CO^2 und Orcin (Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf).

Usninsäure: $C^{18}H^{16}O^7$, gehört zu den verbreitetsten Flechtensäuren. Sie findet sich in den verschiedenen Vertretern der Gattungen *Usnea, Cladonia, Ramalina, Parmelia, Placodium, Lecanora, Evernia, Biatora* und *Lecidea*, denen sie durch Äther entzogen wird (Knop, Stenhouse, Rochleder, Schwarz, Paterno, O. Hesse, W. Zopf, Widman u. a.). Die Usninsäure kommt in einer rechtsdrehenden (aus *Usnea* und *Cladonia*) und in einer linksdrehenden (aus *Cetraria nivalis*) Form vor: $[\alpha]_D = \pm 49{,}5^0$. Durch Vereinigung gleicher Teile derselben entsteht inaktive Usninsäure, die bei 192° schmilzt (Widman). Die optisch aktive Usninsäure kristallisiert in gelben, glänzenden, bei 203° schmelzenden Nadeln oder Blättchen. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol, selbst auch beim Kochen, schwer löslich. Eisenchlorid färbt ihre Lösung nicht. Bei der trockenen Destillation, sowie beim Kochen mit Kalilauge, liefert sie Betaorcin (s. S. 1115). Die Usninsäure vereinigt sich mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin zu einem Oxim, bzw. Phenylhydrazon. Bei sechsstündigem Erhitzen mit Alkohol auf 150° geht die Usninsäure in die gelbweiße, bei 177° schmelzende, zweibasische Decarbousninsäure: $C^{17}H^{18}O^6$ (Decarbousneïn) über. Letztere Säure findet sich nach W. Zopf auch in *Rhizoplaca opaca*. Durch Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure geht die Usninsäure in die zweibasische Usnolsäure: $C^{18}H^{16}O^7$, über, welche gelbliche, bei 210° schmelzende Prismen bildet. Bei der Oxydation wird die Usninsäure leicht vollständig in CO^2, Essigsäure und Oxalsäure verwandelt. Die Usninsäure scheint eine der Fettkörperklasse angehörende Ketonsäure zu sein.

Die früher als β-Usninsäure (Cladonsäure, Cladoninsäure) bezeichnete Säure ist nur ein Gemisch aus Usninsäure und Atranorin. Die in *Usnea barbata* und *Zeora sordida* vorkommende, gelb gefärbte, bei 195°

schmelzende Carbousninsäure: $C^{19}H^{16}O^{8}$, sowie die gelbe, bei 204° schmelzende Pinastrinsäure: $C^{10}H^{8}O^{3}$ (W. Zopf), der *Cetraria pinastri* sind der Usninsäure sehr ähnlich. O. Hesse bezeichnet diese auch in *Cetraria juniperina* enthaltene Säure als Chrysocetrarsäure: $C^{19}H^{14}O^{6}$ (Oxyvulpinsäure), Schmelzp. 197°.

Vulpinsäure: $C^{19}H^{14}O^{5}$ oder



, Methylpulvinsäure, findet sich in *Cetraria* s. *Evernia vulpina*, in *Calycium chlorinum Körberi* und *Stenhamari*, in *Pulveraria chlorina*, in *Parmelia perlata*, in *Cyphelium chrysocephalum*, nicht dagegen in *Parmelia parietina*; sie kann diesen Flechten durch Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform entzogen werden. Synthetisch wird die Vulpinsäure erhalten, indem man eine Lösung von 23 g Natrium in absolutem Alkohol mit 73 g Oxalsäure-Äthyläther und 120 g Benzylcyanid: $C^{6}H^{5}.CH^{2}{-}CN$, im Wasserbade erwärmt und alsdann das gebildete Nitril $C^{18}H^{12}N^{2}O^{2}$, durch Essigsäure abscheidet. Letzteres geht durch Kochen mit Schwefelsäure von 60 Proz. in Pulvinsäureanhydrid über, welches durch Erwärmen mit einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol in Vulpinsäure verwandelt wird (Volhard). Die Vulpinsäure kristallisiert in gelben, durchsichtigen, giftig wirkenden, sublimierbaren Prismen, die in Wasser und Alkohol kaum löslich sind. Sie schmilzt bei 148°. Beim Kochen mit Barythydrat spaltet sie sich in Phenylessigsäure (s. S. 1161), Oxalsäure und Methylalkohol; beim Kochen mit Kalkmilch in Methylalkohol und Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^{5}$; beim Kochen mit verdünnter Kalilauge in Methylalkohol, Kohlensäureanhydrid und die in farblosen, bei 154° schmelzenden Prismen kristallisierende Oxatolylsäure: $C^{16}H^{16}O^{3}$. Letztere zerfällt durch starke Kalilauge in Oxalsäure und Toluol. Durch Erhitzen auf 200° geht die Vulpinsäure unter Abspaltung von Methylalkohol in das hellgelbe, bei 220° schmelzende Pulvinsäureanhydrid: $C^{18}H^{10}O^{4}$, über, welches durch Kochen mit Kalkmilch in orangefarbene, bei 215,5° schmelzende Pulvinsäure: $C^{18}H^{12}O^{5}$, verwandelt wird (Bebert, Möller, Strecker, Spiegel, O. Hesse, W. Zopf).

Äthylpulvinsäure: $C^{20}H^{16}O^{5}$, findet sich nach W. Zopf in *Candelaria concolor*, in *Physcia medians* und *Callopisma vitellinum*; gelbe, bei 127,5° schmelzende Tafeln. In naher Beziehung zur Äthylpulvinsäure steht die **Rhizocarpsäure**: $C^{26}H^{20}O^{6}$, welche durch Kochen mit wenig Essigsäureanhydrid in ersterer übergeht. Dieselbe kommt neben der farblosen, glänzenden, bei 144,5° schmelzenden **Pleopsidsäure** in *Pleopsidium chlorophanum* vor. Sie findet sich ferner in *Rhizocarpon geographicum*, *Biatora lucida*, *Catocorpus alpicolus*, *Acolium tigillare* und *Raphiospora flavovirescens*; gelbe, bei 178° schmelzende, rhombische Prismen (W. Zopf).

In Beziehung zur Vulpinsäure scheint auch das **Calycin**: $C^{18}H^{12}O^{5}$, der *Lepraria candelaris*, *L. chlorina*, *Callopisma vitellinum*, *Chyalolechia aurella*, *Physcia medians* und *Candelaria concolor* zu stehen; ziegelrotes, bei 242 bis 245° schmelzendes Kristallpulver, welches beim Kochen mit starker Kalilauge Oxalsäure und α-Toluylsäure (s. S. 1161) liefert (O. Hesse).

Atranorsäure: $C^{19}H^{18}O^{8}$ (Atranorin), findet sich in sehr vielen Flechten der Familien der Urceolariaceen, Parmeliaceen, Physciaceen und Cladoniaceen. Farblose, lichtbrechende, bei 196° schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind (Paterno, Strecker, Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf u. a.). Ätzalkalien und konzentrierte Schwefelsäure lösen die Atranorsäure mit gelber Farbe. Eisenchlorid färbt

die alkoholische Lösung purpurrot. Durch Erhitzen mit Alkohol entsteht der Äthyläther der **Haematommsäure**: $C^9H^7O^5 . C^2H^5$, welcher in farblosen, bei 113,5° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Letztere Verbindung kommt nach W. Zopf in *Haematomma coccineum*, *Physcia caesium* und *Parmelia perlata* vor.

Wird Atranorsäure mit Eisessig auf 150° eine Stunde lang erhitzt, so zersetzt sie sich unter CO^2-Entwickelung in **Physciol** und **Physcianin** (O. Hesse). Physciol: $C^7H^8O^3$ (Atranorinsäure), bildet farblose, bei 104,5° schmelzende, sublimierbare Nadeln. Physcianin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Atrarsäure, Ceratophyllin), ein Abkömmling des Betaorcins (s. S. 1115), kristallisiert in farblosen, bei 161° schmelzenden Nadeln.

Zu den Flechtensäuren zählen ferner zahlreiche von Schunck, Stenhouse, O. Hesse, W. Zopf u. a. aufgefundene Verbindungen, z. B. die farblose, in Wasser schwer lösliche **Parellsäure**: $C^{21}H^{16}O^9$ (Psoromsäure, Zeorsäure), der *Lecanora Parella* und anderer Flechten, bei 262° schmelzend; die farblose, bei 192 bis 193° schmelzende, beim Kochen mit Kalkmilch in CO^2 und β-Orcin (s. S. 1115) zerfallende **Barbatinsäure**: $C^{19}H^{20}O^7$ (Usnetinsäure), der *Usnea barbata* usw.; die nach W. Zopf mit Barbatinsäure identische **Lobarsäure** der *Parmelia saxatilis*, und die weiße, beim Erhitzen in Oxalsäure und Orcin zerfallende **Patellarsäure**: $C^{17}H^{20}O^{10}$, der *Patellaria scruposa*; die rubinrote, bei 200° schmelzende **Solorinsäure**: $C^{15}H^{14}O^5$, der *Solorina crocea*; die in farblosen, seidenglänzenden, bei 264° schmelzenden Nadeln kristallisierende **Psoromsäure** der *Psoroma crassum*, des *Rhizocarpon geographicum* und anderer Flechten der Familien der Cladoniaceen, Lecideen und Parmeliaceen, deren Alkalisalze rot gefärbt sind; die farblose, bei 178° schmelzende Nadeln bildende **Coccellsäure**: $C^{20}H^{22}O^7$, der *Cladonia coccifera* und anderer Cladoniaarten; die nach W. Zopf mit Barbatinsäure identische **Stereocaulsäure** aus *Stereocaulon alpinum*, *Lepra chlorina*, *Parmelia saxatilis*, *Lecanora badia* usw.; die atlasglänzende, weiße, bei 132° schmelzende **Caperatsäure**: $C^{22}H^{38}O^8$, der *Parmelia caperata*; die in ziegelroten, kleinen, bei 211° schmelzenden Nadeln kristallisierende **Dipulvinsäure**: $C^{36}H^{22}O^9$, der *Candelaria concolor*; die in farblosen, langen, bei 129° schmelzenden Prismen kristallisierende **Divaricatsäure**: $C^{22}H^{26}O^7$, der *Evernia divaricata* und *Haematomma ventosum;* die farblose, bei 202° schmelzende **Gyrophorsäure**: $C^{18}H^{18}O^7$, der *Biatora granulosa* und verschiedener Gyrophoraarten; die **Caprarsäure**: $C^{24}H^{20}O^{12}$, der *Parmelia caperata*, *P. phylodes* und *P. perlusa*, kleine, weiße, bei 260° schwarz werdende Nadeln bildend, und die in den gleichen Flechten enthaltene **Physodsäure**: $C^{20}H^{22}O^6$ (Physodalin), in weißen, bei 191° schmelzenden Nadeln kristallisierend — wenig Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der Caprarsäure purpurrot, die der Physodsäure blauschwarz —; die **Ramalsäure**: $C^{17}H^{16}O^7$, der *Ramalina pollinaria*, weiße, bei 179° schmelzende Nadeln bildend; die **Rangiformsäure**: $C^{21}H^{36}O^6$, der *Cladonia rangiformis*, in farblosen, bei 102° schmelzenden Blättchen kristallisierend; die **Salazinsäure**: $C^{19}H^{14}O^{10}$, der *Ramalia subfarinacea* und des *Stereocaulon salazinum* usw., welche sich bei 260° schwärzt und sich in Schwefelsäure und in Ätzalkalien mit roter Farbe löst; die schwefelgelbe, bei 242° schmelzende Nadeln bildende **Thiophansäure**: $C^{12}H^6O^{12}$, der *Lecanora sordida;* die **Umbicularsäure** der *Gyrophora polyphylla*, welche weiße, feine, bei 180° schmelzende Nadeln bildet, die sich durch Chlorkalklösung blutrot färben; die in farblosen, bei 206° schmelzenden Prismen kristallisierende **Ventosarsäure** der *Haematomma ventosum*, welche von Natronlauge mit gelber, bald in Violett übergehender Farbe gelöst wird; die **Lecidsäure**: $C^{24}H^{30}O^6$, feine, farblose, bei 147° schmelzende Nadeln bildend

und das **Lecidol,** welches in glänzenden, farblosen, bei 93° schmelzenden Blättchen kristallisiert, der *Lecidea cineroatra*. Die **Kullensissäure**: $C^{22}H^{18}O^{12}$, der *Ramalina kullensis*, weiße, bitter schmeckende, bei 260° sich schwärzende Nadeln bildend; die **Squamatsäure**: $C^{22}H^{26}O^{9}$, der *Cladonia squamasa* und der *C. crispa*, in kleinen, bei 215° schmelzenden Würfeln kristallisierend; die in farblosen, bei 202 bis 203° schmelzenden Nadeln kristallisierende **Farinacinsäure**: $C^{26}H^{32}O^{8}$, der *Hypogymna farinacea*; die **Diploschistessäure**: $C^{15}H^{18}O^{7}$, der *Diploschistes scuposa*, feine, bei 164 bis 165° schmelzende Nadeln bildend; das in farblosen, bei 183° schmelzenden Blättchen kristallisierende **Lepranthin**: $C^{25}H^{40}O^{20}$, und die farblose, bei 111 bis 112° schmelzende Blättchen bildende **Lepranthasäure** der *Leprantha impolita*, sowie andere.

Cetrarsäure: $C^{20}H^{18}O^{9}$, (O. Simon), [nach Schnedermann und Knop: $C^{18}H^{16}O^{8}$, nach Hilger und Buchner: $C^{30}H^{30}O^{12}$, nach O. Hesse: $C^{26}H^{20}O^{12}$], kommt (1 Proz.) neben Lichenstearinsäure und Protocetrarsäure (s. unten) in der als isländisches Moos bekannten Flechte *Cetraria islandica* vor. Auch in *Cetraria fahlunensis*, *Cladina rangifera* und *Cl. silvatica* ist von W. Zopf Cetrarsäure gefunden worden. Zu ihrer Darstellung extrahiert man die Flechte mit kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas kohlensaurem Kalium, fällt den Auszug nach dem Verdünnen mit Wasser durch Salzsäure und kocht den mit Wasser gewaschenen Niederschlag zur Entfernung der Lichenstearinsäure wiederholt mit Alkohol von 42 bis 45 Proz. aus. Die weitere Reinigung erfolgt durch wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle. Die Cetrarsäure bildet weiße, leichte, seidenartig glänzende, bitter schmeckende Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol sind. In ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich die Cetrarsäure mit gelber Farbe. Inaktiv. Wird Cetrarsäure mit Salzsäure durchfeuchtet und alsdann unter Zusatz einer zur Lösung ausreichenden Menge Alkohol und zeitweiligem Ersatz desselben zwei bis drei Stunden lang erhitzt, so tritt nacheinander eine gelbe, grünliche, rötlich fluoreszierende, violettrote und zuletzt blaue Färbung ein. Die Cetrarsäure liefert die Jodoformreaktion. Mit Phenylhydrazin, Hydrazin und Semicarbazid liefert die Cetrarsäure kristallisierbare Verbindungen. Beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge wird Orcin und Methyl-Orcin: $C^{6}H^{2}(CH^{3})^{2}(OH)^{2}$, welches in farblosen, glänzenden, bei 135 bis 136° schmelzenden Prismen kristallisiert, gebildet (O. Simon). Bei 200 bis 230° zersetzt sich die Cetrarsäure unter Verkohlung.

Die Cetrarsäure wird als **Cetrarin** arzneilich empfohlen.

Die **Lichenstearinsäure,** nach Schnedermann, Knop, Strecker: $C^{14}H^{24}O^{3}$, nach Hilger und Buchner: $C^{41}H^{74}O^{9}(CO.OH)^{2}$, nach Sinnhold: $C^{19}H^{32}O^{4}$, nach O. Hesse: $C^{18}H^{30}O^{5}$ (Lichesterinsäure, Protolichesterinsäure), bildet glänzende, bei 125° schmelzende, nicht bitter schmeckende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Beim Erkalten der Lösung in erwärmtem, verdünntem Ammoniak resultiert das Ammoniumsalz $C^{19}H^{31}(NH^{4})O^{4}$ in dünnen, verfilzten Prismen. Bei sechsstündigem Kochen mit Kalilauge von 20 Proz. wird die Lichenstearinsäure in CO^{2} und Lichesterylsäure: $C^{18}H^{34}O^{3}$, gespalten. Letztere kristallisiert aus Alkohol oder Eisessig in rhombischen, bei 84° schmelzenden Blättchen oder Prismen (Sinnhold). Nach W. Zopf kommt die Lichenstearinsäure auch in *Platysma cucullatum* vor. Ob die Lichenstearinsäure in verschiedenen Formen existiert (O. Hesse) ist zweifelhaft.

Die **Fumarprotocetrarsäure**: $C^{62}H^{50}O^{35}$, welche sich nach Zopf auch in verschiedenen Cladoniaarten findet, bildet kleine, weiße, bitter schmeckende

Nadeln, welche bei 240° sich braun färben, ohne zu schmelzen. Bei 260° tritt Schwärzung und Sublimation von Fumarsäure ein. Sie ist fast in allen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich. Beim Erwärmen mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten zerfällt sie in Fumarsäure und **Protocetrarsäure**: $C^{54}H^{42}O^{17}$, (O. Hesse). O. Simon, welcher der Protocetrarsäure die Formel $C^{19}H^{16}O^{9}$ zuerteilt, konnte diese Angaben von Hesse nicht bestätigen.

Zeorin: $C^{13}H^{22}O$, und **Sordidin**: $C^{13}H^{10}O^{8}$, finden sich in *Zeora sordida, Z. sulfurea* und *Physcia caesea*. Das Zeorin bildet glänzende, weiße Doppelpyramiden, die bei 249° schmelzen und in Ätzalkalien unlöslich sind. Das Sordidin kristallisiert in farblosen, sublimierbaren, bei 180° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Zeorin kommt auch in *Haematomma coccin., Placodium saxicolum* und anderen Flechten vor (Paterno, Zopf).

Als ein Homologes des Zeorins ist vielleicht das **Barbatin**: $C^{9}H^{14}O$, der *Usnea barbata* zu betrachten; farblose, bei 209° schmelzende Nadeln. **Parmelin**: $C^{16}H^{16}O^{7}$, neben Vulpinsäure in *Parmelia perlata* enthalten, bildet farblose, bei 187° schmelzende, oktaedrische Kristalle (O. Hesse).

Physcion: $C^{15}H^{9}O^{4}.OCH^{3}$. **Chrysophyscin, Flechtenchrysophansäure,** ist der Farbstoff der gelben Wandflechte *Parmelia parietina* (früher für Chrysophansäure gehalten). Dasselbe wird der Flechte, neben Physcianin und Physciol (s. S. 1491), durch Äther entzogen. Das Ätherextrakt wird zur Gewinnung des Physcions zunächst mit Petroleumäther, dann mit Sodalösung, welche Physcianin und Physciol löst, ausgekocht und das Ungelöste schließlich aus Eisessig umkristallisiert. Das Physcion bildet glänzende, ziegelrote, bei 207° schmelzende Nadeln, welche sich in Natronlauge mit kirschroter Farbe, unter Abscheidung eines dunkelblauen Niederschlages, lösen (O. Hesse, Lilienthal, W. Zopf u. a.).

Stictaurin findet sich in *Sticta aurata, Candelaria vitellina* usw. Orangerote, goldglänzende, bei 211,5° schmelzende Täfelchen. Bei längerem Kochen mit Alkohol wird es in Äthylpulvinsäure (s. S. 1490) und Calycin gespalten. Über das Calycin: $C^{18}H^{12}O^{5}$, welches auch in *Cyphelium trichiale* und anderen Flechten vorkommt, siehe S. 1490 (W. Zopf, O. Hesse).

Zu den Flechtenstoffen zählen ferner: das orangerote, kristallinische **Blastenin** der *Blastenia arenaria*; das in ockerfarbenen, bei 196° schmelzenden Nadeln kristallisierende **Nephromin**: $C^{16}H^{12}O$, und das weiße, bei 168° schmelzende Nadeln bildende **Nephrin**: $C^{20}H^{32} + H^{2}O$, des *Nephronium lusitanicum* und *N. polare*; das weiße, bei 243° schmelzende **Caperin**: $C^{36}H^{60}O^{3}$, und das in glänzenden, bei 262° schmelzenden Blättchen kristallisierende **Caperidin**: $C^{24}H^{40}O^{2}$, der *Parmelia caperata*; das glasglänzende, bei 156° schmelzende **Placodialin**: $C^{17}H^{18}O^{7}$, und die bei 263° schmelzende, nadelförmige, weißliche **Squamarsäure** des *Placodium gypsaceum* und *Pl. chrysoleucum*; das in blaßgelben, bei 274° schmelzenden Prismen kristallisierende **Perlatin**: $C^{21}H^{20}O^{7}$, der *Parmelia perlata*; das rotgelbe **Fragilin**, die in farblosen, bei 207° schmelzenden Prismen kristallisierende **Sphaerosphorsäure** und das goldgelbe **Sphaerophorin** des *Sphaerophorus fragilis*; das weiße, wetzsteinförmige, bei 155° schmelzende **Leprarin** der *Lepraria latebrarum*; und andere.

L. Pyridinbasen.

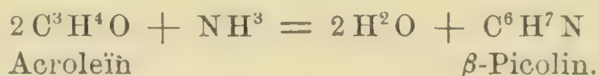
Die zur Gruppe der Pyridinbasen gehörenden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-5}N$. Dieselben finden sich in den teerartigen Produkten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger, kohlenstoffreicher organischer Verbindungen, wie z. B. des Torfes, der Braunkohlen, der bituminösen Schiefer, der Steinkohlen und besonders der Knochen (durch Einwirkung des hierbei gebildeten Ammoniaks und Methylamins auf das als Zersetzungsprodukt der Fette auftretende Acroleïn). Sie treten ferner auf als Zersetzungsprodukte einiger Alkaloide. Auch in dem kaukasischen Petroleum, im Tabaksrauch und in den Röstprodukten des Kaffees kommen kleine Mengen von Pyridinbasen vor. Synthetisch sind einige derselben aus den Aldehydammoniaken der Fettreihe, sowie aus anderen Verbindungen dargestellt worden (s. unten). Der einfachste Vertreter der Pyridinbasen ist das Pyridin: C^5H^5N, von dem sich die Homologen desselben durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch einwertige Alkoholradikale (Alkyle) in einer ähnlichen Weise ableiten, wie die Homologen des Benzols, die Alkylbenzole (s. S. 1032), vom Benzol. Die dieser Gruppe von Basen angehörenden Verbindungen sind:

Pyridin: C^5H^5N,	Parvoline: $C^9H^{13}N$,
Picoline: C^6H^7N,	Corindine: $C^{10}H^{15}N$,
Lutidine: C^7H^9N,	Rubidine: $C^{11}H^{17}N$,
Collidine: $C^8H^{11}N$,	Viridine: $C^{12}H^{19}N$.

Geschichtliches. Die ersten Pyridinbasen wurden 1851 von Anderson aus dem animalischen Teer isoliert. Eingehender sind dieselben dann 1879 und in den folgenden Jahren von Weidel und Ciamician, sowie von Baeyer, Ladenburg, Hantzsch, Kekulé u. a. untersucht worden.

Synthetisch können Pyridinbasen auf folgende Weise gewonnen werden:

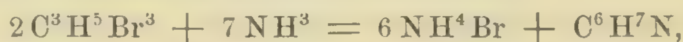
1. Durch trockene Destillation von Acroleïnammoniak oder durch Erhitzen von Acroleïn und Ammoniak (Baeyer):



$$2\,C^3H^4O + NH^3 = 2\,H^2O + C^6H^7N$$

Acroleïn β-Picolin.

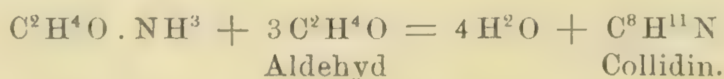
β-Picolin entsteht auch durch Erhitzen von Tribrompropan: $C^3H^5Br^3$, mit alkoholischem Ammoniak auf 250^0 (Baeyer):



$$2\,C^3H^5Br^3 + 7\,NH^3 = 6\,NH^4Br + C^6H^7N,$$

sowie durch Erhitzen von Glyzerin, Acetamid und P^2O^5 am Rückflußkühler.

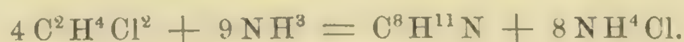
2. Durch Erhitzen von Aldehydammoniak: $C^2H^4O.NH^3$, in alkoholischer Lösung auf 120 bis 130^0, oder von Aldehydammoniak mit Aldehyd (Baeyer):



$$C^2H^4O.NH^3 + 3\,C^2H^4O = 4\,H^2O + C^8H^{11}N$$

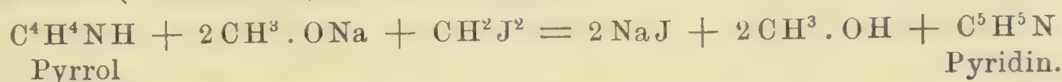
Aldehyd Collidin.

Collidin entsteht auch durch Erhitzen von Äthylidenchlorid: $CH^3—CHCl^2$, mit wässerigem oder alkoholischem Ammoniak auf 160^0 (Krämer):



$$4\,C^2H^4Cl^2 + 9\,NH^3 = C^8H^{11}N + 8\,NH^4Cl.$$

3. Durch Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid über 200^0 (Dennstedt, Zimmermann):

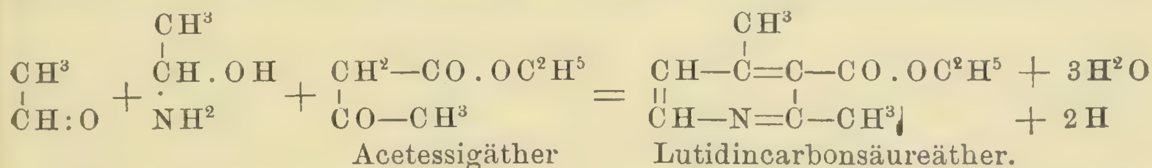


$$C^4H^4NH + 2\,CH^3.ONa + CH^2J^2 = 2\,NaJ + 2\,CH^3.OH + C^5H^5N$$

Pyrrol — Pyridin.

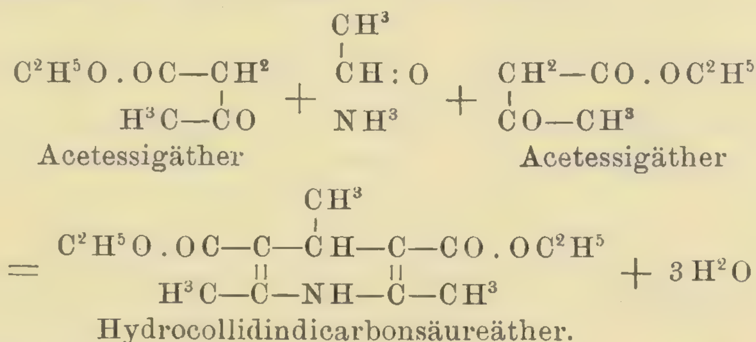
Wird Pyrrol unter den gleichen Bedingungen mit Chloroform oder Bromoform erhitzt, so wird Monochlor-, bezüglich Monobrompyridin gebildet.

4. Durch Einwirkung von 1 Mol. Aldehyd und 1 Mol. Aldehydammoniak auf 1 Mol. Acetessigäther entsteht Lutidincarbonsäureäther, aus welchem durch Verseifung mit Kalilauge und darauf folgende Destillation der Lutidincarbonsäure mit Ätzkalk Lutidin gewonnen werden kann (Michael):



Acetessigäther — Lutidincarbonsäureäther.

5. Durch Erwärmen von 2 Mol. Acetessigäther mit 1 Mol. eines Aldehyds und 1 Mol. Ammoniak in alkoholischer Lösung entstehen hydrierte Dicarbonsäureäther von Pyridinbasen (Hantzsch):

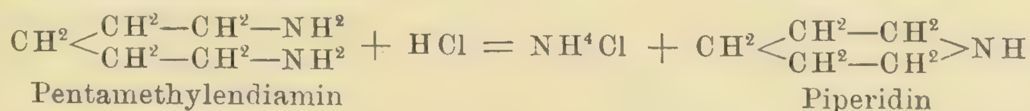


Acetessigäther — Acetessigäther

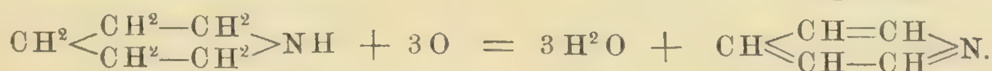
Hydrocollidindicarbonsäureäther.

Letzterer Äther spaltet bei der Behandlung mit salpetriger Säure zwei Atome Wasserstoff ab und geht hierdurch in Collidindicarbonsäureäther über, aus welchem dann das Collidin selbst dargestellt werden kann (vgl. 4.).

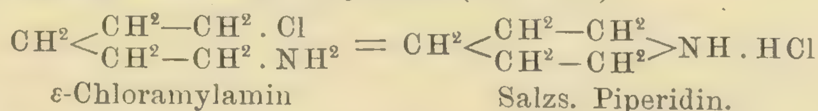
6. Wird salzsaures Pentamethylendiamin (s. S. 777) der trockenen Destillation unterworfen, so wird Piperidin (Hexahydropyridin) gebildet, welches durch vorsichtige Oxydation (s. Piperidin) in Pyridin verwandelt werden kann (Ladenburg):



Pentamethylendiamin — Piperidin



Salzsaures Piperidin wird auch glatt gebildet beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von ε-Chloramylamin (Gabriel):



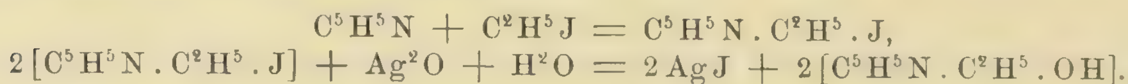
ε-Chloramylamin — Salzs. Piperidin.

7. Über die Überführung des Chinolins in Pyridin siehe S. 1498.

Soweit diese Basen sich nicht auf synthetischem Wege oder durch Zersetzung von Alkaloiden darstellen lassen, werden dieselben aus den Produkten der trockenen Destillation der Knochen, dem animalischen Teer, *Oleum animale foetidum*, oder aus dem Braunkohlen-, bzw. aus dem Steinkohlenteer gewonnen. Zu diesem Zweck schüttelt man den animalischen Teer mit verdünnter Salzsäure, zerlegt die in Lösung gehenden salzsauren Salze jener

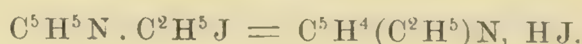
Basen durch Ätzkali und sucht die hierdurch wieder abgeschiedenen freien Basen durch oft wiederholte, fraktionierte Destillation voneinander zu scheiden. In ähnlicher Weise dient die zur Reinigung der Braunkohlenteerdestillate (s. S. 121) und besonders des leichten Steinkohlenteeröls benutzte Schwefelsäure (s. S. 1030) zur Gewinnung von Pyridinbasen.

Eigenschaften. Die Pyridinbasen sind farblose, stark alkalisch reagierende, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten von stechendem Geruch. Die kohlenstoffärmeren Basen sind in Wasser leicht löslich, die kohlenstoffreicheren lösen sich in Wasser nur wenig oder gar nicht auf. Mit Säuren verbinden sie sich, ähnlich wie die Aminbasen (siehe S. 764), durch direkte Addition, ohne Abspaltung von Wasser, zu Salzen. Mit Alkyljodid vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Monaminen (s. S. 764), zu Alkylammoniumjodiden, aus denen Ätzalkalien die betreffenden Basen nicht abscheiden, wogegen frisch gefälltes Silberoxyd dieselben in stark kaustische, den Tetraalkylammoniumhydroxyden entsprechende Basen überführt, z. B.:



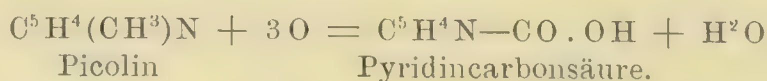
$$C^5H^5N + C^2H^5J = C^5H^5N . C^2H^5 . J,$$
$$2[C^5H^5N . C^2H^5 . J] + Ag^2O + H^2O = 2AgJ + 2[C^5H^5N . C^2H^5 . OH].$$

Werden die Additionsprodukte der Pyridinbasen mit Jodalkylen auf 290° erhitzt, so entstehen durch Umlagerung alkylierte Pyridine, z. B.:



$$C^5H^5N . C^2H^5J = C^5H^4(C^2H^5)N, HJ.$$

Durch Salpetersäure oder Chromsäure werden die Pyridinbasen nur wenig oder gar nicht angegriffen. Durch Kaliumpermanganat werden die alkylierten Pyridine, ähnlich wie die Alkylbenzole in Benzolcarbonsäuren verwandelt werden (s. S. 1033), durch Umwandlung der Alkylgruppen in CO.OH-Gruppen, in Pyridincarbonsäuren übergeführt, z. B.:



$$\underset{\text{Picolin}}{C^5H^4(CH^3)N} + 3O = \underset{\text{Pyridincarbonsäure.}}{C^5H^4N{-}CO.OH} + H^2O$$

Halogen-, Nitro- und Sulfonsäurederivate lassen sich aus dem Pyridin und seinen Homologen weit schwieriger darstellen, als aus dem Benzol und dessen Homologen.

Reduktionsmittel, namentlich Natrium in siedender alkoholischer Lösung, führen die Pyridinbasen in Piperidinabkömmlinge, welche den Charakter sekundärer Basen tragen, über, z. B.:



$$C^5H^5N + 6H = C^5H^{10} . NH.$$

Das **Pyridin**: C^5H^5N, welches 1851 von Anderson entdeckt ist, findet sich in kleiner Menge im rohen Amylalkohol (Haitinger) und im rohen Salmiakgeist (Ost). Es kommt ferner vor im Tieröl (Anderson, Weidel), im Steinkohlenteer (Williams), im Braunkohlenteer (Rosenthal), in den Produkten der trockenen Destillation einiger bituminöser Schiefer (Williams) und des Torfs (Church, Owen), im Holzteer (Looft), in den Destillationsprodukten einiger Alkaloide mit Kalihydrat, im Tabaksrauch (Vohl, Eulenburg), in den Röstprodukten des Kaffees (Monari) usw. Es entsteht bei der trockenen Destillation der Pyridinmono-, -di- und -tricarbonsäuren mit

Ätzkalk; beim Kochen von Piperidin (s. dort) mit Silberoxyd oder beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure (Königs) oder mit Silberacetat in essigsaurer Lösung (Tafel); beim Leiten von Acetylen und Cyanwasserstoff durch ein glühendes Rohr (Ramsay); beim Leiten von Nikotin durch glühende Röhren (Cahours, Etard), beim Leiten von Äthylallylamin über Bleioxyd bei 400 bis 500⁰ (Königs); beim Erhitzen von Pyrrol mit Natriummethylat und Methylenjodid (s. oben); bei der Destillation von Glycerin mit Ammoniumsulfat und etwas Schwefelsäure (neben homologen Basen) — Storch —; beim Erhitzen von Succinimid oder Glutarsäureimid mit Zinkstaub (Bell, Bödtker); bei der Destillation von Salpetersäure-Isoamyläther mit P^2O^5 (Chapman, Smith) usw. Zu seiner Darstellung dienen die flüchtigeren Anteile des animalischen Teers, sowie die Schwefelsäure, die zum Reinigen des Steinkohlenteeröls diente. Die hieraus abgeschiedenen Basen werden entweder einer wiederholten fraktionierten Destillation unterworfen, oder zunächst in das schwer lösliche Chlorzinkdoppelsalz verwandelt und hieraus das Pyridin durch Kalilauge wieder abgeschieden. Auch das schwer lösliche Ferrocyanat kann zur Reinigung des Pyridins dienen.

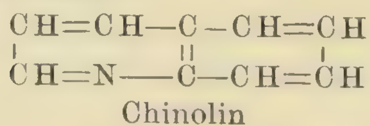
Das Pyridin bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenartigem, widrigscharfem Geruch und brennendem Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther mit stark alkalischer Reaktion. Lackmuspapier wird daher durch Pyridinlösung gebläut, Phenolphtaleïn dagegen nicht gerötet. Das Pyridin siedet bei 115,2⁰. Seine Dämpfe brennen mit rußender Flamme. Spez. Gew. bei 15⁰ 0,989. Im reinen Zustande erleidet es bei der Aufbewahrung keine Veränderung. In starker Kali- oder Natronlauge ist das Pyridin nicht löslich, durch Zusatz von Ätzkali oder Ätznatron wird es daher aus seiner wässerigen Lösung abgeschieden. Bei — 100⁰ wird es noch nicht fest.

Das Pyridin ähnelt in vieler Beziehung dem Ammoniak. Beim Annähern von Salzsäure bildet es Nebel. In den Lösungen der meisten Metallsalze, mit Ausnahme von Bleiacetat- und Magnesiumsulfatlösung, ruft es Fällungen hervor. Kupfersulfatlösung wird durch Pyridin zunächst gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag in einem Überschuß des Fällungsmittels mit tiefblauer Farbe wieder auf. Jod-Jodkaliumlösung bewirkt in wässeriger Pyridinlösung eine Abscheidung von braunen, grünschillernden Nadeln: $C^5H^5N, HJ.J^4$, Bromwasser eine Fällung eines sehr unbeständigen, orangegelben Additionsproduktes. Auch Quecksilberchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Chlorzink, Cadmiumchlorid, Cadmiumjodid, Platinchlorid usw. rufen schwer lösliche, kristallinische Fällungen hervor.

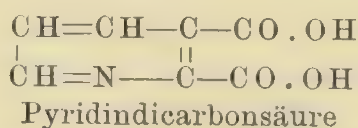
Mit Wasser bildet das Pyridin ein Hydrat: $C^5H^5N + 3H^2O$, welches eine wasserhelle, bei 92 bis 93⁰ unzersetzt siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,0219 darstellt. Konzentrierte Salpetersäure und Chromsäure wirken auch in der Wärme nicht auf Pyridin ein. Kaliumpermanganatlösung wird in der Kälte durch Pyridin nicht verändert. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Königs) oder durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung (Ladenburg) oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung geht es in Piperidin: $C^5H^{11}N$, durch Jodwasserstoff bei 300⁰ in Normal-Pentan: C^5H^{12}, und Ammoniak über. Durch Einwirkung von Natrium geht das Pyridin in Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, eine farblose, bei 290⁰ siedende Flüssigkeit, γ-Dipyridyl: $C^{10}H^8N^2$, fettglänzende, bei 114⁰ schmelzende Tafeln, und Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$ (s. dort), über.

Pyridin wird von Hunden als Pyridinmethylammoniumhydroxyd: $C^5H^5N.CH^3.OH$, durch den Harn sezerniert (His). Letztere Verbindung wird auch bei der Oxydation des Scopolins (s. dort) gebildet.

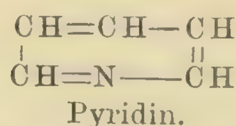
Die Konstitution des Pyridins ist der des Benzols sehr ähnlich, wie aus seinem chemischen Verhalten und aus seiner Bildungsweise aus Pentamethylendiamin und ε-Chloramylamin, bzw. Piperidin (s. oben), sowie aus Chinolin hervorgeht. Aus letzterem, welches seiner Konstitution nach genau bekannt ist (s. dort), entsteht durch Oxydation Pyridindicarbonsäure, ähnlich wie aus Naphtalin durch Zerstörung eines Benzolkerns Phtalsäure gebildet wird. Die so gebildete Pyridindicarbonsäure kann dann leicht durch Erhitzen mit Ätzkalk in Pyridin verwandelt werden (Hoogewerff, van Dorp):



Chinolin

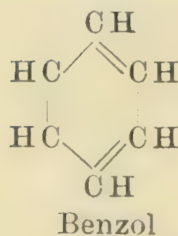


Pyridindicarbonsäure

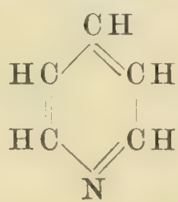


Pyridin.

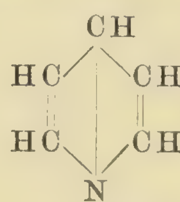
Das Pyridin kann hiernach als Benzol aufgefaßt werden, in welchem eine dreiwertige CH-Gruppe durch ein Stickstoffatom ersetzt ist (Körner):



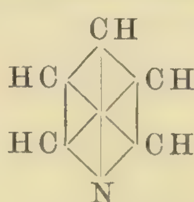
Benzol



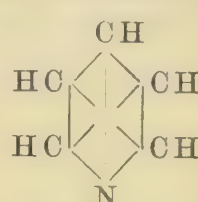
Pyridin (I)



Pyridin (II)



Pyridin (III)



Pyridin (IV)

Manche Umsetzungen und Bildungsweisen des Pyridinkerns, z. B. die Identität der α- und α'-Substitutionsprodukte (s. unten), finden eine einfachere Erklärung in der Annahme, daß in dem Pyridin das Stickstoffatom mit dem gegenüberliegenden (in der Para-Stellung befindlichen) Kohlenstoffatom verbunden ist, entsprechend obiger Formel II. (Dewar, Riedel). Neuerdings nimmt man in dem Pyridinkern auch diagonale, bezüglich zentrische Bindungen, wie in der Clausschen (III), bezüglich Armstrong-Baeyerschen (IV) Benzolformel (s. S. 1025), an.

Zur Erkennung des Pyridins (und der Pyridinbasen) dient der Geruch und die Fällbarkeit (selbst in sehr verdünnten Lösungen) durch Quecksilberchlorid-, Cadmiumchlorid- und Cadmiumjodidlösung (s. unten). Erwärmt man ferner einen Tropfen Pyridin mit der gleichen Menge Jodmethyl gelinde in einem Reagensglas und rührt alsdann das gebildete Jodid mit etwas gepulvertem Ätzkali und wenig Wasser zu einem dicken Brei an, so entwickelt sich beim gelinden Erhitzen ein sehr charakteristischer, an Isonitrile und Senföle erinnernder Geruch (A. W. Hofmann).

Anwendung. Das Pyridin dient im reinen Zustande als Arzneimittel (gegen Asthma), im rohen Zustande zur Denaturierung des Alkohols (siehe S. 236).

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Pyridins ergibt sich durch die Farblosigkeit, die Unveränderlichkeit im Licht, den Siedepunkt, das spez. Gew. und die vollständige Flüchtigkeit. Die wässerige, 1 : 10 bereitete Lösung werde durch Phenolphtaleïnlösung nicht gerötet (Ammoniak usw.), dagegen müssen 5 ccm einer 1 : 10 bereiteten wässerigen Lösung durch zwei Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) dauernd oder doch mindestens eine Stunde lang gerötet werden. 1 ccm Pyridin (0,989 g), in der 10fachen Menge Wasser gelöst, erfordern zur Neutralisation 12,5 ccm Normal-Salzsäure. Als Indikator läßt sich Cochenille- oder Campechenholztinktur, sowie Dimethylamidoazobenzol (s. I. anorgan. Teil, S. 640) benutzen.

Salze des Pyridins. C^5H^5N, HCl und C^5H^5N, HBr sind zerfließliche, kristallinische Massen; C^5H^5N, HJ bildet tafelförmige, in Wasser und in

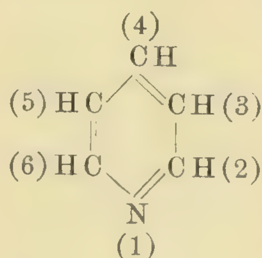
Alkohol sehr leicht lösliche, nicht zerfließliche Kristalle; auch das Nitrat: C^5H^5N, HNO^3, und das Sulfat: C^5H^5N, H^2SO^4, sind in Wasser und in Alkohol sehr leicht, in Äther jedoch nicht löslich.

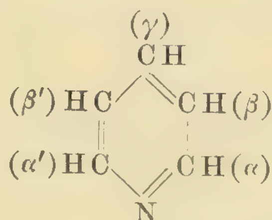
Das Pyridinplatinchlorid: $(C^5H^5N, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet platte, in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht lösliche, bei 236° schmelzende Prismen; das Pyridingoldchlorid: $C^5H^5N, HCl + AuCl^3$, gelbe, schwer lösliche, bei 250° noch nicht schmelzende Nadeln; das Pyridincadmiumchlorid: $(C^5H^5N)^2CdCl^2$, das Pyridincadmiumjodid: $(C^5H^5N)^2CdJ^2$ (aus Pyridin und $CdCl^2$, bzw. CdJ^2), und das Pyridinzinkchlorid: $(C^5H^5N)^2ZnCl^2$, bilden weiße, schwer lösliche Nadeln. Das Pyridinquecksilberchlorid: $C^5H^5N, HgCl^2$ (aus Pyridin und alkoholischer Quecksilberchloridlösung) und $C^5H^5N, HCl + 2HgCl^2$ (aus salzsaurem Pyridin und $HgCl^2$), scheidet sich in schwer löslichen, weißen Kristallen aus.

Als tertiäre Base verbindet sich das Pyridin mit 1 Mol. Jodalkyl; die so entstehenden Pyridinammoniumjodide liefern mit feuchtem Silberoxyd Pyridinammoniumhydroxyde (s. oben), mit konzentrierter Kalilauge erhitzt, alkylsubstituierte Dihydropyridine, trocken auf 290° erhitzt, alkylierte Pyridine (s. oben).

Das Pyridinmethylchlorid: $C^5H^5N.CH^3Cl$, findet sich im Krabbenextrakt und im menschlichen Harn, besonders nach dem Genuß von Kaffee (Kutscher). Das Golddoppelsalz: $C^5H^5N.CH^3Cl + AuCl^3$, bildet schwer lösliche, bei 248 bis 250° schmelzende Nadeln.

Substitutionsprodukte des Pyridins. Wird in dem Pyridin ein Atom Wasserstoff durch ein anderes einwertiges Element oder durch eine einwertige Gruppe substituiert, so sind je nach der Stellung derselben zum Stickstoffatom drei Isomere möglich. Diese drei Isomeren werden, ähnlich wie beim Benzol, als Ortho- (1,2 und 1,6), Meta- (1,3 und 1,5) und als Para-Verbindungen (1,4), oder als α-, β-, γ-Substitutionsprodukte unterschieden:





Die vorstehende Körnersche Pyridinformel gibt direkt keinen vollen Aufschluß darüber, daß die Substitutionsprodukte 2 und 6, bzw. α und α' identisch sind, wie es tatsächlich der Fall ist. Dieser Mangel der Körnerschen Pyridinformel würde, ebenso wie der der Kekuléschen Benzolformel (s. S. 1025), in Wegfall kommen, wenn man auch für das Pyridin annimmt, daß die Bindungsweise zwischen zwei Kohlenstoffatomen periodisch wechseln kann.

Die Zahl der Isomeren, welche sich vom Pyridin ableiten, wächst schnell mit der Zahl der Substituenten, so daß schon sechs Disubstitutionsprodukte bei gleichen (α, β; α, γ; α, β'; α, α'; β, γ; β, β'), zehn Substitutionsprodukte bei verschiedenen Substituenten existieren.

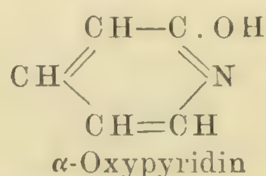
Wie bereits erwähnt, werden das Pyridin und seine Homologen nur schwierig durch direkte Einwirkung von Halogenen, von Salpetersäure und von Schwefelsäure substituiert. Leichter erfolgt der Ersatz der Wasserstoffatome des Pyridins durch Halogen beim Erhitzen desselben oder der Oxypyridine mit PCl^5 oder $SbCl^5$. Bei der Einwirkung von Brom auf die Alkylpyridine findet bisweilen eine Substitution in der Alkylgruppe statt. Nitro-

pyridine sind bisher direkt überhaupt nicht erhalten worden. Der Pyridinkern scheint der Nitrierung nur zugänglich zu sein, wenn an demselben bereits Wasserstoffatome durch die Gruppen OH, NH^2 usw. ersetzt sind.

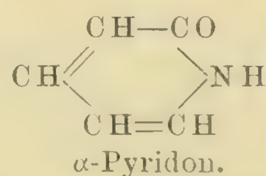
Das *α*-, *β*- und *γ*-Chlorpyridin: C^5H^4ClN, ebenso das *α*- und *β*-Brompyridin: C^5H^4BrN, bilden farblose, pyridinartig riechende Flüssigkeiten. Das *γ*-Jodpyridin bildet weiße, kristallinische, bei 100° schmelzende Massen. *β*-Chlorpyridin und *β*-Brompyridin werden erhalten beim Erhitzen von Pyrrol oder Pyrrolkalium mit Natriumalkoholat und Chloroform, bzw. Bromoform (s. S. 1495).

β-Pyridinsulfosäure: $C^5H^4N.SO^3H$, entsteht bei 30 bis 40 Stunden langem Kochen von Pyridin mit konzentrierter Schwefelsäure. Farblose, hygroskopische Nadeln oder Blättchen. *α*-Amidopyridin: $C^5H^4(NH^2)N$, wird beim Erhitzen von *α*-Chlorpyridin mit der 3- bis 4fachen Menge Chlorzinkammoniak auf 220° erhalten; farblose, bei 56° schmelzende Kristalle. *β*-Amidopyridin: $C^5H^4(NH^2)N$, durch Einwirkung von Natriumhypobromit auf Nicotinsäureamit darstellbar, schmilzt bei 64°. *γ*-Amidopyridin: $C^5H^4(NH^2)N$, aus Isonicotinsäureamid durch Einwirkung von Natriumhypobromit gewonnen, schmilzt bei 158°.

Oxypyridine. Die Oxypyridine entsprechen in ihrem Verhalten den Phenolen der Benzolreihe, und zwar besonders den Amidophenolen, indem sie sowohl basischen, als auch sauren Charakter zeigen. Mit der Zahl der eintretenden Hydroxylgruppen wird der basische Charakter abgeschwächt, der saure dagegen erhöht. Die Oxypyridine entstehen leicht aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von CO^2 aus der Carboxylgruppe. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid meist rot gefärbt. Die Konstitution dieser Oxypyridine, speziell der *α*- und *γ*-Oxypyridine, entspricht entweder der wirklicher Hydroxylderivate, oder der von Ketonabkömmlingen. Letztere werden als „Pyridone“ bezeichnet:



α-Oxypyridin



α-Pyridon.

Umlagerungen der Oxypyridine in die Pyridone finden häufig statt; einige Oxyderivate sind sogar in beiden Modifikationen bekannt.

α-Oxypyridin oder *α*-Pyridon: $C^5H^4(OH)N$, entsteht durch Erhitzen von Oxychinolinsäure und von Oxynicotinsäure. Leicht lösliche, bei 106 bis 107° schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid rot gefärbt wird.

β-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N$, $(N:OH = 1:3)$, aus *β*-Pyridinsulfosäure durch Schmelzen mit KOH gebildet, kristallisiert in Nadeln, die bei 124,5° schmelzen. Wird durch Eisenchlorid rot gefärbt.

γ-Oxypyridin: $C^5H^4(OH)N + H^2O$, $(N:OH = 1:4)$, durch Erhitzen von Ammonchelidonsäure (siehe S. 761) auf 230° entstehend, bildet farblose Tafeln, die wasserfrei bei 148° schmelzen. Wird durch Eisenchlorid gelb gefärbt.

Dioxypyridine: $C^5H^3(OH)^2N$, durch Schmelzen von Pyridindisulfosäuren mit Kalihydrat oder durch Erhitzen der Dioxypyridincarbonsäuren erhalten, existieren in sechs Isomeren. *α, α'*-Dioxypyridin schmilzt bei 193°; *α, γ*-Dioxypyridin bei 260 bis 265°; *α, β'*-Dioxypyridin bei 248°.

Pyridinbetain: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^5N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH^2}{O}>CO + H^2O$, entsteht als salzsaures Salz beim Erhitzen von 1 Tl. Pyridin mit 2 Tln. Monochloressigsäure im Wasserbade (Vongerichten). Ein basisches Hydrochlorid entsteht, wenn Pyridin und Monochloressigsäure in absolut alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken (Reitzenstein). Ersteres: $C^7H^7NO^2$, HCl, bildet glänzende, bei 202° schmelzende, rhombische Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Letzteres: $2C^7H^7NO^2$, HCl, kristallisiert in rhombischen Prismen von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen. Die wässerige Lösung des Hydrochlorids färbt sich auf Zusatz von Natriumamalgam blau. Diese Färbung verschwindet beim Schütteln mit Luft, tritt jedoch beim Erwärmen wieder ein. Das freie Pyridinbetain (durch Ag^2O abgeschieden) bildet hygroskopische Tafeln. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^7NO^2 . HCl)^2PtCl^4$, bildet orangerote, derbe, bei 215° schmelzende Kristalle, die in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich sind. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 165°.

Pyridincholin wird als Hydrochlorid: $C^5H^5N(C^2H^4 . OH)Cl$, erhalten bei achtstündigem Erhitzen gleicher Teile Pyridin und Äthylenchlorhydrin (Coppola). Farblose, zerfließliche Prismen. Das bei 179° schmelzende Platindoppelsalz des Pyridincholins geht bei halbstündigem Kochen mit Salpetersäure von 1,48 spez. Gew. in das Platindoppelsalz des stark giftigen Pyridinmuscarins: $[C^5H^5N . C^2H^3(OH)^2Cl]^2PtCl^4$, über. Letzteres bildet schwer lösliche orangegelbe Nadeln. Durch Oxydation mit Chromsäure wird das Pyridincholin in Pyridinbetaïn verwandelt.

Trigonellin: $C^7H^7NO^2 + H^2O$ oder $C^5H^4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{N(CH^3)}>O + H^2O$ (Methylbetaïn der Nicotinsäure), findet sich (E. Jahns) in dem Samen von *Trigonella foenum graecum* (0,13 Proz.), sowie in den Erbsen, in dem Hanfsamen, in dem Hafer (E. Schulze), in den Kaffeebohnen (Polstorff), in den Strophantussamen (Thoms) und in der Wurzel von *Strophantus hispidus* (Karsten). Zur Darstellung desselben werden die gepulverten Trigonellasamen mit Alkohol von 70 Proz. extrahiert, der Alkohol von den Auszügen abdestilliert, die rückständige Flüssigkeit mit Bleiessig und Soda ausgefällt und das Filtrat durch H^2S entbleit. Nach dem Eindampfen zum dünnen Sirup wird hierauf das Trigonellin durch konzentrierte Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung (nach dem Ansäuern mit H^2SO^4) ausgefällt und das allmählich ausgeschiedene Doppelsalz durch Ag^2O zerlegt (s. Muscarin). Synthetisch wird das Trigonellin nach E. Jahns erhalten, indem man Nicotinsäure mit einem Molekül KOH zur Trockne verdampft und den Rückstand mit überschüssigem CH^3J auf 150° erhitzt. Das hierbei gebildete Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers: $C^5H^4N—CO.OCH^3$, CH^3J, wird sodann mit feuchtem Ag^2O digeriert und das Filtrat vorsichtig eingedampft. Das Trigonellin bildet farblose, in Wasser leicht, weniger leicht in Alkohol lösliche Nadeln, die wasserfrei bei 218° schmelzen. In Äther und in Chloroform ist es nicht löslich. Mit Säuren verbindet es sich zu kristallisierbaren Salzen. Das Golddoppelsalz: $C^7H^7NO^2$, $HCl + AuCl^3$, schmilzt bei 198°.

Das Methylbetain der Picolinsäure: $C^7H^7NO^2$, aus Picolinsäure entsprechend dem Trigonellin dargestellt, bildet zerfließliche Nadeln.

Von dem Pyridin leiten sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome durch die Gruppe CO . OH eine Anzahl von Säuren, „Pyridincarbonsäuren", ab, welche zum Teil in naher Beziehung zu einigen Alkaloiden stehen, aus denen sie durch Oxydation mit $KMnO^4$, HNO^3 und CrO^3 entstehen. Beim Erhitzen mit Ätzkalk liefern sie sämtlich Pyridin.

Diese Pyridincarbonsäuren entstehen durch Oxydation der Alkyl-Pyridine mit Kaliumpermanganat, indem hierbei die Alkylgruppen je in Carboxylgruppen verwandelt werden. Monalkylierte Pyridine, z. B. Methyl-, Äthyl- Propyl-Pyridin liefern hierbei Monocarbonsäuren, die je nach der Stellung der Alkyle α-, β- oder γ-Carbonsäuren des Pyridins bilden. Dialkylierte und trialkylierte Pyridine liefern entsprechend Di- und Tricarbonsäuren. Die alkylierten Pyridine verhalten sich somit hierbei ebenso wie die Alkylbenzole (s. S. 1033 u. f.). Die Polycarbonsäuren des Pyridins verlieren beim Erhitzen für sich oder mit Eisessig CO^2 und gehen hierdurch in Di-, bzw. Monocarbonsäuren über. Alle Pyridincarbonsäuren, die eine Carboxylgruppe in der α-Stellung (N : CO . OH = 1 : 2) enthalten, auch die Di- und Tricarbonsäuren, geben mit Ferrosulfat rotgelbe Färbungen.

Pyridinmonocarbonsäuren: $C^5H^4N—CO . OH$ (Carbopyridinsäuren), sind in drei Isomeren bekannt. Sie sind fest und kristallisierbar. In Äther sind sie nicht löslich. Sie verbinden sich mit Säuren, Basen und auch mit Alkyljodiden.

1. Picolinsäure (α- oder Ortho-Pyridincarbonsäure, N:CO.OH = 1:2), durch Oxydation des α-Picolins entstehend, bildet ein Aggregat von feinen, weißen, geruchlosen, sublimierbaren, bei 134,5 bis 136° schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in Wasser und in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind. Durch Ferrosulfat wird ihre wässerige Lösung rotgelb gefärbt.

2. Nicotinsäure (β- oder Meta-Pyridincarbonsäure, N:CO.OH = 1:3) wird erhalten bei der Oxydation des Nicotins mit Salpetersäure (Weidel) oder mit Kaliumpermanganat (Laiblin), sowie von Hydrastin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung (E. Schmidt); bei der Oxydation des β-Picolins mittels Kaliumpermanganat; beim Kochen von β-Cyanpyridin: $C^5H^4N . CN$ (durch Destillation von β-pyridinsulfosaurem Natrium mit KCN darstellbar), mit Salzsäure, sowie bei der Oxydation von β-Äthylpyridin mittels Chromsäure. Am leichtesten wird sie erhalten beim Erhitzen von Chinolinsäure auf 190 bis 210° (s. S. 1503) oder mit Salzsäure auf 180°. Sie bildet farblose, nadelförmige, bei 232° schmelzende Kristalle, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser löslich sind. Die wässerige Lösung wird durch Ferrosulfat nicht gefärbt. Über das Betaïn der Nicotinsäure s. Trigonellin.

3. Pyrocinchomeronsäure (Isonicotinsäure, γ- oder Para-Pyridincarbonsäure, N : CO . OH = 1 : 4), bildet sich beim Schmelzen von Cinchomeronsäure und Lutidinsäure, sowie bei der Oxydation von γ-Methyl- oder Äthylpyridin. Sie verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen, und sublimiert in schönen, tafelförmigen Kristallen, welche im verschlossenen Rohr bei 315° schmelzen. Sie ist in kaltem Wasser schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich. Ihre heiße wässerige Lösung liefert mit Kupferacetat einen grünlichen, kristallinischen Niederschlag. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung nicht.

Durch Einwirkung von Natrium in alkoholischer Lösung gehen die drei Pyridincarbonsäuren in die entsprechenden **Piperidincarbonsäuren** über. Natriumamalgam verwandelt dieselben dagegen in siedender alkalischer Lösung, unter Entwickelung von Ammoniak, in Oxysäuren der Oxalsäurereihe.

Hexahydropicolinsäure: $C^5H^{10}N—CO . OH$ (Pipecolinsäure), schmilzt bei 261°; dieselbe kann mit Hilfe der Bitartrate in Rechts- und Links-Pipecolinsäure vom Schmelzp. 270° zerlegt werden. Hexahydronicotinsäure: $C^5H^{10}N—CO . OH$ (Nipecotinsäure), schmilzt bei 250°;

Hexahydroisonicotinsäure: $C^5H^{10}N—CO.OH$, bei 228°. Diese Säuren sind leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich. Zu der Hexahydronicotinsäure stehen das Arecolin und das Arecaidin in naher Beziehung (s. dort).

Von den zahlreichen, der Theorie nach möglichen Oxy- und Dioxypyridinmonocarbonsäuren ist eine beträchtliche Anzahl bekannt. Das gleiche gilt von den alkylierten Pyridinmonocarbonsäuren, den Picolin-, Lutidin-, Collidincarbonsäuren usw.

Die Oxypyridincarbonsäuren sind zum Teil durch Einwirkung von Ammoniak auf die entsprechenden Pyroncarbonsäuren, zum Teil durch Diazotierung der Amido-Pyridincarbonsäuren dargestellt. Beim Erhitzen werden dieselben meist glatt in CO^2 und in Pyridone (s. S. 1500) gespalten.

γ-Oxypicolinsäure: $C^5H^3(OH)N—CO.OH + H^2O (OH:\gamma)$, entsteht beim Erwärmen von Komansäure (s. S. 761) mit Ammoniak; glänzende, bei 250° schmelzende Blättchen. α'-Oxynicotinsäure: $C^5H^3(OH)N—CO.OH$ $(OH:\alpha')$, durch Einwirkung von Ammoniak auf den Äthyläther der Cumalinsäure (s. S. 571) gebildet, kristallisiert in Nadeln, die bei 303° schmelzen. Als Dioxyisonicotinsäure: $C^5H^2(OH)^2N—CO.OH (OH:\alpha, \alpha')$, ist die Citrazinsäure (s. S. 618), als Dioxypicolinsäure: $C^5H^2(OH)^2N—CO.OH$ $(OH:\gamma, \beta')$ die Komenaminsäure (s. S. 762), anzusehen.

Pyridindicarbonsäuren: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (Dicarbopyridinsäuren), sind in sechs Isomeren bekannt:

1. α, β-Pyridindicarbonsäure: $N:CO.OH:CO.OH = 1:2:3$ (Chinolinsäure), durch Oxydation von Chinolin (synthetisch oder aus Cinchonin oder aus Steinkohlenteer bereitet) mittels Kaliumpermanganat dargestellt, bildet kurze, glänzende, bei 190 bis 195° unter Zersetzung in CO^2 und Nicotinsäure (s. oben) schmelzende Prismen, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol löslich sind. Durch Eisenvitriollösung wird sie rötlich gefärbt. Mit Kalihydrat geschmolzen, geht sie in Oxychinolinsäure: $C^5H^2(OH)N(CO.OH)^2(OH:\alpha')$, über, die durch $FeCl^3$ tief rot gefärbt wird (Hoogewerff, van Dorp).

Zur Darstellung der Chinolinsäure läßt man zu einer Lösung von 250 g $KMnO^4$ in fünf Liter Wasser, welche in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben auf 70 bis 80° erwärmt ist, tropfenweise aus einem Scheidetrichter 25 g Chinolin zufließen und erwärmt, nachdem die Hauptreaktion beendet ist, so lange, bis die rote Farbe der Mischung nahezu verschwunden ist. Hierauf wird die Flüssigkeit von dem Mangansuperoxydniederschlage abgesaugt, das Filtrat annähernd mit Schwefelsäure neutralisiert und, unter wiederholter Entfernung des abgeschiedenen K^2SO^4, auf ein kleines Volum eingedampft. Der dünn sirupartige Rückstand wird alsdann unter Eiskühlung mit Schwefelsäure (1 : 1 verdünnt) ausgefällt. Der nach einiger Zeit, schneller durch Reiben mit einem Glasstabe ausgeschiedene kristallinische Niederschlag wird hierauf abgesogen und aus heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser umkristallisiert. Durch nochmaliges Umkristallisieren aus siedendem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, resultiert dann die Chinolinsäure im reinen Zustande (R. Camps).

Wird die zerriebene Chinolinsäure in dünner Schicht in einem Erlenmeyerschen Kolben auf 190 bis 210° im Ölbade vier bis fünf Stunden erhitzt, so geht sie glatt, unter Abspaltung von CO^2 in Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$, über.

2. β, γ-Pyridindicarbonsäure: $N:CO.OH:CO.OH = 1:3:4$ (Cinchomeronsäure, Beronsäure), entsteht bei der Oxydation von Chinin

und von Cinchonin (neben Pyridintricarbonsäure, Cinchoninsäure und Chinolsäure) mittels Salpetersäure (Weidel), bei sechsstündigem Kochen von Berberonsäure (s. unten) mit einem Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid (2 : 1) — Fürth, Mayer —, sowie durch Oxydation von Isochinolin mit Kaliumpermanganat (Hoogewerff, van Dorp). Sie kristallisiert in farblosen, in Wasser schwer löslichen Nadeln, welche bei 259° unter Zersetzung (CO^2 und Isonicotinsäure) schmelzen. Sie wird durch Eisenvitriollösung nicht gefärbt. Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (Natriumamalgam in siedender alkalischer Lösung) wird sie in die stickstofffreie Cinchonsäure: $C^7H^8O^6$, übergeführt. Letztere Verbindung, welche tafelförmige, bei 168,5° schmelzende, leicht lösliche Kristalle bildet, zerfällt beim Erhitzen in CO^2, H^2O und Pyrocinchonsäure: $C^6H^6O^3$ (Dimethylmaleïnsäureanhydrid), welche aus Wasser in perlmutterglänzenden, bei 96° schmelzenden Tafeln kristallisiert.

Mit der β, γ-Pyridindicarbonsäure ist die Dicarbonsäure identisch, welche beim Erhitzen von α, β, γ-Pyridintricarbonsäure auf 185 bis 190° gebildet wird. Dasselbe gilt für die Säure, welche beim Erhitzen von Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, dem Oxydationsprodukt des Cotarnins, mit Salzsäure auf 240 bis 250° entsteht.

3. Isocinchomeronsäure: N : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 5 (α, β'-Pyridindicarbonsäure), wird neben der mit ihr isomeren Lutidinsäure gebildet bei der Oxydation des zwischen 150 und 170° siedenden Anteils des animalischen Teers mittels Kaliumpermanganat, sowie bei der Oxydation von Aldehydcollidin mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung. Sie kristallisiert in mikroskopischen Blättchen, und zwar aus heißer Lösung mit 1 Mol., aus kalter Lösung mit 1½ Mol. H^2O. Sie ist nahezu unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther und Benzol, schwer löslich in heißem Wasser. Sie schmilzt bei 236° und sublimiert zum Teil unzersetzt. Eisenvitriol färbt ihre Lösung oder die ihrer Salze rötlichgelb.

4. Lutidinsäure: N : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 4 (α, γ-Pyridindicarbonsäure), welche neben Isocinchomeronsäure (s. oben) entsteht, kristallisiert in mikroskopischen Nadeln mit 1 Mol. Wasser. Sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Sie schmilzt wasserfrei bei 239°. Eisenvitriollösung färbt ihre Auflösung blutrot.

5. Dipicolinsäure: N : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 6 (α, α'-Pyridindicarbonsäure), durch Oxydation von α, α'-Dimethylpyridin mit $KMnO^4$ entstehend, bildet feine, 1½ Mol. H^2O enthaltende Nadeln oder Schuppen, die bei 226° schmelzen und bei höherer Temperatur in CO^2 und Pyridin zerfallen.

6. Dinicotinsäure: N : CO . OH : CO . OH = 1 : 3 : 5 (β, β'-Pyridindicarbonsäure), entsteht aus symmetrischer Pyridintetracarbonsäure beim Erhitzen mit Eisessig. Kleine, in Wasser schwer lösliche Kristalle, die über 285° ohne zu schmelzen in CO^2 und Nicotinsäure zerfallen.

Als Oxypyridindicarbonsäure: $C^5H^2N(OH)(CO.OH)^2$, ist die Oxychinolinsäure (s. oben) und die Ammonchelidonsäure (s. S. 761) aufzufassen; als Methylpyridindicarbonsäure: $C^5H^2(CH^3)N(CO.OH)^2$, die Uvitoninsäure, die durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Brenztraubensäure entsteht. Mikroskopische Blättchen, bei 274° schmelzend. Ferrosulfat färbt die wässerige Lösung violettrot. Durch Erhitzen auf 280° geht sie in die sublimierbare α, γ-Picolincarbonsäure: $C^5H^3(CH^3)N—CO.OH$, ($CH^3 : \alpha$) über.

Pyridintricarbonsäuren: $C^5H^2N(CO.OH)^3$.

1. α, β, γ-Pyridintricarbonsäure: N : CO . OH : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 3 : 4 (Carbocinchomeronsäure), wird gebildet bei der Oxydation von Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin (Hoogewerff, van Dorp) und Papaverin (Goldschmiedt) mittels Kaliumpermanganat. Sie bildet durchsichtige, im auffallenden Licht schwach grünlich gefärbte, tafelförmige Kristalle, welche $1^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten. Beim Erhitzen schwärzt sie sich gegen 200⁰ und schmilzt ungefähr bei 249⁰. Sie löst sich ziemlich leicht in heißem, weniger leicht in kaltem Wasser. In Äther und Benzol ist sie kaum löslich. Beim Kochen mit Eisessig wird sie in CO^2 und Cinchomeronsäure gespalten. Mit Eisenoxydulsalzen liefert sie eine rote Färbung. Vorstehender Pyridintricarbonsäure sehr ähnlich, jedoch nicht damit identisch, ist die bei der Oxydation des Berberins mittels Salpetersäure entstehende Berberonsäure: $C^8H^5NO^6$ (β, γ, α'-Pyridintricarbonsäure). Letztere schmilzt bei 234⁰. Sie kristallisiert mit 2 Mol. H^2O und wird durch $FeCl^3$ blutrot gefärbt (Weidel, Fürth).

2. α, β, β'-Pyridintricarbonsäure: N : CO . OH : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 3 : 5, aus β-Äthylchinolin und β-Chinolincarbonsäure durch Oxydation mit $KMnO^4$ entstehend, ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Kugelige, 2 Mol. H^2O enthaltende Aggregate. Schmelzp. 323⁰. Zerfällt in CO^2 und Dinicotinsäure (s. oben). Wird durch Ferrosulfat rot gefärbt.

3. α, γ, α'-Pyridintricarbonsäure: N : CO . OH : CO . OH : CO . OH = 1 : 2 : 4 : 6 (Carbolutidinsäure, Trimesitinsäure), durch Oxydation von symmetrischem Collidin oder von Uvitoninsäure (s. oben) mit $KMnO^4$ entstehend, kristallisiert mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Schmelzp. 227⁰. Zerfällt in CO^2 und Isonicotinsäure. Ferrosulfat ruft eine violettrote Färbung hervor.

4. α, β', α'-Carboisocinchomeronsäure kristallisiert mit 2 Mol. H^2O in leicht löslichen Tafeln. Verkohlt bei 261⁰. Zerfällt in CO^2 und Isocinchomeronsäure. Ferrosulfat färbt ihre Lösung carminrot.

Pyridintetracarbonsäuren: $C^5HN(CO.OH)^4$, sind ebenfalls in mehreren Isomeren bekannt, wogegen von der **Pyridinpentacarbonsäure:** $C^5N(CO.OH)^5$, nur ein Vertreter existiert. Letztere Säure entsteht aus Collidindicarbonsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat. Leicht in Wasser lösliche Kriställchen.

Pyridyl-α-Milchsäure: $C^5H^4N—CH^2—CH.OH—CO.OH$, wird aus dem Kondensationsprodukt von α-Picolin und Chloral: $C^5H^4N—CH^2—CH.OH—CCl^3$, durch Kochen mit Sodalösung erhalten. Farblose, bei 124 bis 125⁰ schmelzende Prismen. Wird obiges Chloralkondensationsprodukt mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so resultiert Pyridyl-α-Acrylsäure: $C^5H^4N—CH{=}CH—CO.OH$; farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche, bei 202,5⁰ schmelzende Nadeln.

Über das dem Pyridin nahestehende Pyrazin: $C^4H^4N^2$, s. S. 776, über das Pyron: $C^5H^4O^2$, S. 761.

Homologe des Pyridins.

Picoline: C^6H^7N. α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$ (α-Methylpyridin), ist ebenso wie die übrigen Picoline isomer mit dem Anilin. Es findet sich im Tieröl (Anderson), im Buchenholzteer (Freese) und Steinkohlenteer (Goldschmidt, Constam). Es entsteht beim Erhitzen von Aldehyd mit

Aldehydammoniak (neben Collidin) — s. S. 1494 —. Farblose, bei 129 bis 130° siedende, alkalisch reagierende Flüssigkeit von 0,949 spez. Gew. bei 15°. Ähnelt dem Pyridin. Goldsalz: Schmelzp. unscharf 182°. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert es Picolinsäure. Das α-Picolin wird von Kaninchen als α-Pyridinursäure: $C^8H^8N^2O^3$, einer Glycocollverbindung der α-Pyridincarbonsäure, durch den Harn ausgeschieden; farblose, bei 164,5° schmelzende Prismen (Cohn).

β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt neben α-Picolin (s. oben) vor. Künstlich wird es durch Destillation von Acroleïnammoniak, durch Erhitzen von Acroleïn oder von Allyltribromid mit Ammoniak (s. S. 1494), durch Destillation von Strychnin mit Ätzkalk (Stöhr), sowie durch Erhitzen von Glycerin, Acetamid und P^2O^5 (Schwarz, Stöhr, Ladenburg) erhalten. Es siedet bei 143 bis 144°. Spez. Gew. 0,961 bei 15°. Bei der Oxydation liefert es Nicotinsäure. Goldsalz: Schmelzp. 182 bis 184°.

γ-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, kommt im Pferdeharn (Kutscher, Achelis) und Steinkohlenteer vor (K. E. Schulze, Ladenburg). Es entsteht beim Glühen von Sparteïn mit Ätzkalk (Ahrens). Siedep. 143 bis 144°. Spez. Gew. 0,957 bei 15°. Bei der Oxydation liefert es Isonicotinsäure. Goldsalz: Schmelzp. 201 bis 203°.

Lutidine: C^7H^9N. Dimethylpyridine: $C^5H^3(CH^3)^2N$, existieren in sechs Isomeren, von denen einige in den zwischen 140 und 160° siedenden Teilen der aus dem Tieröl, dem schottischen Schieferöl und dem Steinkohlenteer abgeschiedenen Basen enthalten sind. α, α'-Lutidin siedet bei 142°; α, γ-Lutidin bei 159°; α, β-Lutidin bei 159°; β, γ-Lutidin bei 164° (aus Schieferöl); β, β'-Lutidin bei 169 bis 170°. α-Äthylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$, welches bei der Destillation von Norhydrotropidin (s. Tropin) mit Zinkstaub gebildet wird, siedet bei 150°. β-Äthylpyridin entsteht bei der Destillation von Cinchonin (Williams) und von Brucin (Oechsner) mit Kalihydrat. Siedep. 166°. Oxydiert, liefert es Nicotinsäure. γ-Äthylpyridin siedet bei 164 bis 166°.

Collidine: $C^8H^{11}N$. Trimethylpyridin: $C^5H^2(CH^3)^3N$ (symmetrisches, α, γ, α'), ist im Steinkohlenteer (Mohler, Ahrens) und im schottischen Schieferöl enthalten. Es entsteht beim Erhitzen von Aceton mit NH^4Cl auf 265° oder mit Harnstoff auf 140°. Siehe auch S. 1494. Siedep. 170 bis 171°. Spez. Gew. 0,917 bei 15°. Aldehydcollidin oder Aldehydin ist als α, β'-Methyl-Äthylpyridin: $C^5H^3(CH^3)(C^2H^5)N$, aufzufassen. Über dessen Bildung s. S. 1494. Dasselbe findet sich in kleiner Menge im Fuselöle (Krämer, Pinner). Siedep. 178°. Es ist unlöslich in Wasser. Bei der Destillation von Cinchonin (Williams) und von Brucin (Oechsner) mit Kalihydrat entstehen Methyl-Äthylpyridine, die mit dem Aldehydcollidin isomer sind; Siedep. 190 bis 200°. α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, Conyrin, entsteht durch Destillation von Coniin mit $ZnCl^2$ oder von salzsaurem Coniin mit Zinkstaub (A. W. Hofmann, Ladenburg). Auch durch Erhitzen von Coniin mit Silberacetat und Essigsäure wird Conyrin gebildet (Tafel). Siedep. 166 bis 168°. Beim Erhitzen mit HJ wird Coniin regeneriert. Ein anscheinend mit dem Conyrin isomeres Propylpyridin entsteht beim Leiten von Nicotindampf durch ein glühendes Rohr (Cahours, Etard). α-Isopropyl-Pyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, siedet bei 158°.

Die Pyridinbasen mit neun und mehr Atomen Kohlenstoff sind bisher nur wenig bekannt. Der Theorie nach existieren dieselben in einer sehr großen Zahl von Isomeren. α, β, γ, β'-Tetramethylpyridin: $C^5H(CH^3)^4N$, aus Steinkohlenteer, siedet bei 232 bis 234°. Die als α-Parvolin: $C^9H^{13}N$,

Siedep. 188°, Corindin: $C^{10}H^{15}N$, Siedep. 211°, Rubidin: $C^{11}H^{17}N$, Siedep. 230°, Viridin: $C^{12}H^{19}N$, Siedep. 251° bezeichneten Basen des Steinkohlenteeröls sind jedenfalls keine einheitlichen chemischen Individuen.

Die sämtlichen alkylierten Pyridine, wie z. B. die Picoline, Lutidine, Collidine, werden durch Behandlung mit Natrium in alkoholischer Lösung in alkylierte Piperidine (s. dort) übergeführt, z. B.:

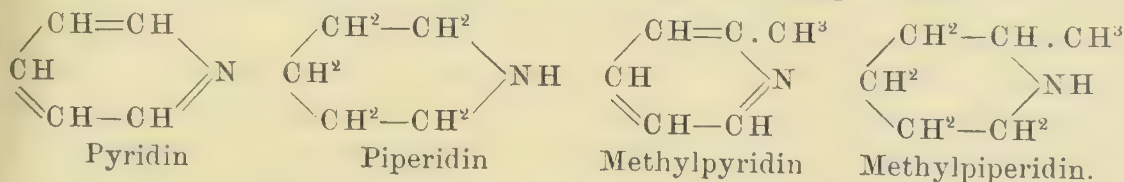


$$C^5H^4(CH^3)N + 6H = C^5H^9(CH^3)NH$$

Methylpyridin — Methylpiperidin.

Phenylpyridine: $C^5H^4(C^6H^5)N$, sind in drei Isomeren bekannt. α- und β-Phenylpyridin entstehen aus α- und β-Naphtochinolin durch Oxydation und Erhitzen der hierbei zunächst gebildeten Phenylpyridindicarbonsäuren mit Ätzkalk. Ölige Flüssigkeiten, die beide gegen 270° sieden. γ-Phenylpyridin bildet farblose, bei 77° schmelzende Kristalle. Letztere Verbindung wird aus Acetessigäther und Benzaldehyd, entsprechend dem Collidin (s. S. 1494), dargestellt.

Hydropyridine. Wird das Pyridin und seine Homologen mit Zink und Salzsäure oder mit Natrium in siedend alkoholischer Lösung reduziert, so findet eine Aufnahme von sechs Atomen Wasserstoff und die Bildung sekundärer, als **Piperidinbasen** bezeichneter Verbindungen statt:



Pyridin — Piperidin — Methylpyridin — Methylpiperidin.

Piperidin: $C^5H^{10}.NH$, Hexahydropyridin, ist 1845 als Spaltungsprodukt des Piperins von Wertheim und Rochleder beobachtet, jedoch erst 1851 von Anderson, sowie 1852 von Cahours als solches charakterisiert worden. Dasselbe soll sich zu 0,2 bis 0,7 Proz. im Pfeffer vorfinden (Johnstone); nach Pictet und Court besteht jedoch die flüchtige Base des Pfeffers nicht aus Piperidin, sondern aus Methyl-Pyrrolin: $C^4H^5(CH^3).NH$.

Das Piperidin wird aus Piperin (s. dort) durch Destillation mit der dreifachen Menge Natronkalk, oder durch 24 stündiges Kochen mit der gleichen Menge Kalihydrat und der fünffachen Menge Alkohol am Rückflußkühler gewonnen. Aus Pyridin wird dasselbe erhalten durch Reduktion mit Zink und Salzsäure (Königs), oder mit Natrium in siedend alkoholischer Lösung (Ladenburg), oder durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung (Ahrens). Über die Synthese des Piperidins s. S. 1495.

Um das käufliche Piperidin in chemischer Reinheit zu erhalten, führt man dasselbe in Nitrosopiperidin: $C^5H^{10}.N.NO$, eine gelbe, ölige, bei 215 bis 217° siedende Flüssigkeit, über und zerlegt dieses, gelöst in Toluol, durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff. Hierbei scheidet sich Piperidinhydrochlorid ab, welches schließlich durch Kalihydrat zerlegt wird. Das Nitrosopiperidin wird erhalten durch Lösen von 1 Tl. Piperidin in 1 Tl. Eiswasser und 3 Tln. Schwefelsäure von 30 Proz. und allmähliches Eintragen einer gesättigten Lösung von 2 Tln. $NaNO^2$, unter Abkühlen auf 0° und beständigem Umrühren (Vorländer).

Das Piperidin bildet eine farblose, nach Ammoniak und Pfeffer riechende, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei 106° siedet. Spez. Gew. 0,8664 bei 15°. Mit Wasser und mit Alkohol mischt es sich in jedem Mengenverhältnis. Das Piperidin ist eine sekundäre Base, in welcher sich das Wasserstoffatom der NH-Gruppe leicht durch Alkohol- oder durch Säure-

radikale ersetzen läßt. Methylpiperidin: $C^5H^{10}.NCH^3$, und Äthylpiperidin: $C^5H^{10}.NC^2H^5$, sind farblose, bei 107 bzw. 128° siedende Flüssigkeiten. Sie entstehen durch direkte Einwirkung von 1 Mol. CH^3J bzw. C^2H^5J auf 1 Mol. Piperidin oder durch Erhitzen von Piperidinhydrochlorid mit Methyl- bzw. Äthylalkohol auf 200°. Aus den hierbei zunächst gebildeten Salzen sind dann die Basen selbst durch Kalihydrat abzuscheiden.

H^2O^2 führt das Piperidin in 3 proz. wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur in Glutarsäure (s. S. 529), Glutarsäureimid: $C^5H^6O^2.NH$, glänzende, bei 154,5° schmelzende Tafeln, und in δ-Amidovaleriansäurealdehyd: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CH:O$, weiße, bei 39° schmelzende, sehr leicht flüchtige Blättchen, über. Gleichzeitig entsteht hierbei das phenolartige, bei 129° schmelzende, α-Oxypiperidin: $C^5H^9(OH).NH$ (Wolffenstein).

Durch Oxydation mittels Silberoxyd oder Silberacetat und Eisessig oder Ferricyankalium, sowie beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 300° oder mit Nitrobenzol auf 260° wird das Piperidin in Pyridin verwandelt. Jodwasserstoffsäure führt bei 306° das Piperidin in NH^3 und N-Pentan: C^5H^{12}, über. Das durch erschöpfende Methylierung des Piperidins (durch die Hofmannsche Reaktion, s. Alkaloide) gebildete Trimethylpiperylammoniumhydroxyd: $C^5H^9(CH^3)^3N.OH$, zerfällt beim trockenen Erhitzen in Trimethylamin, Wasser und Piperylen: C^5H^8 (s. S. 157).

Erkennung. In einer wässerigen Lösung von Piperidin und Nitroprussidnatrium ruft Acroleïn [1]) noch in einer Verdünnung von 1 : 2000 eine dunkelblaue Färbung hervor. Dasselbe ist bei Anwendung von Acetaldehyd noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 der Fall. Paraldehyd und Propionaldehyd zeigen ein ähnliches Verhalten, Formaldehyd, Chloral, Benzaldehyd, Salicylaldehyd und Furfurol zeigen dagegen diese Reaktion nicht (L. Lewin).

Das Piperidin ist als solches und in Gestalt seines Hydrochlorids und Tartrats als harnsäurelösendes Mittel arzneilich empfohlen.

Das Piperidinhydrochlorid: $C^5H^{10}.NH, HCl$, kristallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das Piperidintartrat: $C^5H^{10}.NH, C^4H^6O^6$, bildet farblose, leicht lösliche Kristalle. Das Golddoppelsalz: $C^5H^{10}.NH, HCl + AuCl^3$, kristallisiert in gelben, rhombischen Prismen (Schmelzp. 218 bis 219°), das Platindoppelsalz: $[C^5H^{10}.NH, HCl]^2PtCl^4$, in langen, orangegelben Nadeln.

Benzoylpiperidin: $C^5H^{10}.NC^7H^5O$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Piperidin darstellbar, bildet farblose, bei 48° schmelzende, lange Prismen, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ geht es in Benzoyl-Amidovaleriansäure: $C^7H^5O.HN—C^5H^9O^2$, über, aus welcher durch Erhitzen mit starker Salzsäure δ-Amidovaleriansäure: $NH^2.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (s. S. 461), erhalten werden kann (Schotten). Durch Erhitzen über ihren Schmelz-

[1]) Diese Reaktion kann auch zum Nachweis des Glycerins dienen. Zu diesem Zwecke erhitzt man die auf Glycerin zu prüfende, möglichst entwässerte Flüssigkeit mit der doppelten Menge gepulverten sauren Kaliumsulfats: $KHSO^4$, leitet die stechend riechenden Acroleïndämpfe in wenig Wasser und versetzt diese Flüssigkeit mit einer wässerigen Lösung von wenig Piperidin und Nitroprussidnatrium. Auch durch Eintauchen eines mit letzterer Lösung befeuchteten Porzellanpistills in die in einem Reagenzglase erzeugten, Acroleïn enthaltenden Dämpfe läßt sich durch die eintretende Blaufärbung der Nachweis des Glycerins führen.

punkt geht die δ-Amidovaleriansäure, unter Abspaltung von Wasser, in das giftige α-Piperidon: $C^5H^8O.NH$, über; Schmelzp. 39 bis 40°, Siedep. 256°.

Über das Piperin s. dort.

Piperidin-Guajacol: $C^5H^{10}.NH[C^6H^4(OH)O.CH^3]^2$, durch Lösen der Komponenten in Benzol oder Petroleumäther und langsames Verdunsten dieser Lösungen zu erhalten, bildet prismatische, bei 80° schmelzende Kristalle, die sich im Verhältnis von 3,5 : 100 in Wasser lösen (Turner).

Zu den Piperidinbasen (s. S. 1507) gehören ferner: α-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (α-Pipecolin), Siedep. 118 bis 119°; β-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3)NH$ (β-Pipecolin), Siedep. 124 bis 126°; γ-Methylpiperidin: $C^5H^9(CH^3).NH$ (γ-Pipecolin), Siedep. 127 bis 129°; α, α'-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$ (α, α'-Lupetidin), Siedep. 127 bis 128°; α, γ-Dimethylpiperidin: $C^5H^8(CH^3)^2.NH$ (α, γ-Lupetidin), Siedep. 140 bis 142° und andere.

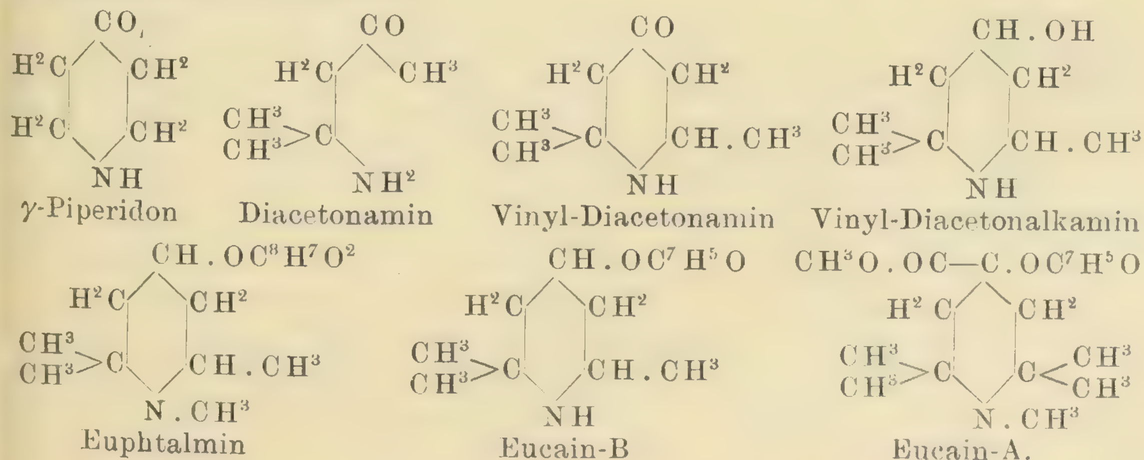
Piperideïnbasen, Tetrahydropyridine, nennt man Basen, welche zwei Atome Wasserstoff weniger enthalten als die entsprechenden Piperidinbasen, bzw. vier Atome Wasserstoff mehr als die Pyridinbasen von gleichem Kohlenstoffgehalt. Die Piperideïnbasen entstehen durch Einwirkung von Brom auf die Piperidinbasen und darauf folgende Behandlung der hierbei gebildeten Produkte mit Natronlauge oder durch Einwirkung von siedender Chlorkalklösung auf Piperidinbasen und darauf folgende Behandlung der hierbei am Stickstoff chlorierten Piperidine mit alkoholischer Kalilauge. Auch durch Einwirkung von Jod und Silberoxyd auf Piperidinbasen oder durch Wasserabspaltung aus den Oxypiperidinen werden Piperideïne gebildet.

Das eigentliche Piperideïn: $C^5H^8.NH$, entsteht als ein öliges, stark basisches Liquidum bei der Destillation von δ-Amidovalerianaldehyd (siehe oben) mit wenig Ätzkali. Dasselbe geht leicht in das bei 61° schmelzende Dipiperideïn: $C^{10}H^{18}N^2$, über. Tetrahydropicolin: $C^5H^7(CH^3).NH$ (Pipecoleïn), siedet bei 146°. Über die zu den Piperideïnen zählenden Coniceïne s. dort.

Dihydropyridine. Die Dicarbonsäureäther der Dihydropyridine entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf einen Aldehyd und Acetessigäther (s. S. 1495). Die entsprechenden Dihydropyridine sind wenig beständige Verbindungen.

Piperidone nennt man ketonartige Piperidinderivate, welche sich von dem Piperidin durch Ersatz einer CH^2-Gruppe durch CO ableiten. Über das α-Piperidon s. oben.

In naher Beziehung zu dem γ-Piperidon stehen das Vinyl-Diacetonamin und das Triacetonamin (s. S. 372), sowie das daraus dargestellte Euphtalmin und Eucain:



Euphtalmin wird von Harries ein Abkömmling des Diacetonamins (s. S. 372) bezeichnet, welcher durch mydriatische Wirkung ausgezeichnet sein soll, ohne die Akkommodation zu beeinflussen. Zur Gewinnung dieser Base wird das Diacetonamin durch Einwirkung von Acetaldehyd in Vinyl-Diacetonamin übergeführt und dieses in Vinyl-Diacetonalkamin durch Reduktion verwandelt. Letzteres tritt in zwei stereoisomeren Formen auf, von denen die stabile bei 136°, die labile bei 160° schmilzt. Durch Methylierung der labilen Form unter Anwendung von CH^3J und darauf folgende Behandlung mit Mandelsäure und verdünnter Salzsäure, entsprechend der Darstellung der Tropeïne (s. dort), resultiert das Euphtalmin: Tetramethyl-Oxytoluyloxypiperidin.

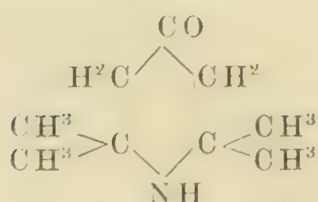
Das Euphtalminhydrochlorid: $C^{17}H^{25}NO^3$, HCl, bildet ein weißes, kristallinisches, bei 183° schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. Das Euphtalminsalicylat: $C^{17}H^{25}NO^3$, $C^7H^6O^3$, welches auch leicht löslich in Wasser ist, schmilzt bei 115°.

Eucain-B ist das Benzoylderivat der stabilen Form des Vinyl-Diacetonalkamins: Trimethyl-Benzoyloxypiperidin. Farblose, bei 91° schmelzende Kristalle. Dasselbe dient in Gestalt seines Hydrochlorids als lokales Anästhetikum (Merling).

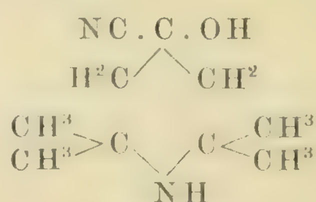
Das B-Eucainhydrochlorid: $C^{15}H^{21}NO^2$, HCl, bildet ein weißes, kristallinisches, schwach bitter schmeckendes Pulver, welches sich in 80 Tln. Wasser mit neutraler Reaktion löst. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Die wässerige B-Eucainhydrochloridlösung (1 : 50) verhält sich gegen Chromsäure- und gegen Kaliumpermanganatlösung ähnlich wie die des Cocains und des A-Eucainhydrochlorids (s. unten). Die durch Chromsäure- oder durch Kaliumdichromatlösung hervorgerufene gelbe Fällung löst sich auf Zusatz von Salzsäure wieder auf. Jodkaliumlösung (1 : 10) verändert die B-Eucainhydrochloridlösung (1 : 50) nicht (Unterschied vom A-Eucainhydrochlorid). Nur bei Anwendung eines großen Überschusses an Jodkalium und bei längerem Stehen tritt allmählich eine Abscheidung farbloser Kristalle oder weißer, warzenartiger Gebilde von B-Eucainhydrojodid ein.

Prüfung. Die Reinheit des B-Eucainhydrochlorids ergibt sich zunächst durch das Äußere und durch die Flüchtigkeit. 0,1 g löse sich in 1 ccm reiner Schwefelsäure farblos. Jodkaliumlösung trübe die wässerige Lösung (1 : 50) nicht (s. oben). Ein Tropfen der wässerigen Lösung (1 : 100) werde durch einen Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20) nicht gefällt (Eucain-A, Cocain).

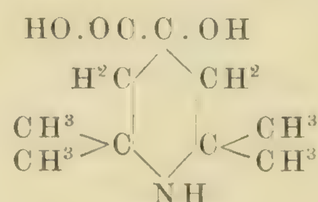
Eucain-A. Zur Darstellung dieser Base wird Triacetonamin (s. S. 372) durch Einwirkung von konzentrierter Blausäure in ein Cyanhydrin übergeführt, dieses alsdann durch Kochen mit Salzsäure in die entsprechende Säure verwandelt und hieraus durch Methylierung, unter Anwendung von CH^3J, und Benzoylierung, durch Behandeln mit Benzoylchlorid, das Eucain-A: Pentamethyl-, Benzoyl-Oxypiperidincarbonsäure-Methyläther (s. oben) gewonnen (Merling):



Triacetonamin



Cyanhydrin



Säure.

Das Eucain-A ist in Wasser schwer löslich. Aus Alkohol oder Äther kristallisiert es in glasglänzenden, bei 104⁰ schmelzenden Prismen. Das Eucain-A findet in Gestalt seines Hydrochlorids wegen seiner cocainähnlichen Wirkung arzneiliche Verwendung.

A-Eucainhydrochlorid: $C^{19}H^{27}NO^4$, HCl + H^2O, bildet farblose, glänzende Blättchen, die sich in 10 Tln. Wasser mit neutraler Reaktion lösen. Die wässerige Lösung (1 : 500) wird durch wenig Ammoniak sofort getrübt. 5 ccm einer wässerigen A-Eucainhydrochloridlösung (1 : 100) werden durch drei Tropfen Chromsäurelösung (5 : 100) sofort kristallinisch gefällt, durch 3 ccm Jodkaliumlösung (1 : 10) zunächst getrübt, nach kurzer Zeit jedoch kristallinisch gefällt (Unterschiede vom Cocain). Gegen Kaliumpermanganat- und gegen Quecksilberchloridlösung verhält sich das A-Eucainhydrochlorid ähnlich wie das Cocain.

Tieröl.

Oleum animale, Animalischer Teer.

Geschichtliches. Das durch trockene Destillation tierischer Substanzen erhaltene „*Oleum foetidum*“ war schon im 16. Jahrh. bekannt. Die Reinigung desselben durch wiederholte Destillation lehrte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrh. Besonders bekannt wurde das „Tieröl“ durch die Anpreisungen von Dippel (1711). Mit der chemischen Untersuchung des Tieröls beschäftigten sich im 19. Jahrh. Unverdorben, Reichenbach, Anderson und besonders Weidel und Ciamician.

Bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wie Leder, Haare, Wolle, Knorpel, Leim usw., wird neben Ammoniak und Ammoniumcarbonat eine braunschwarze, dickflüssige, teerartige Masse von unangenehmem Geruch erhalten, welche gegenwärtig als *Oleum animale foetidum* nur noch eine sehr beschränkte Anwendung in der Veterinärpraxis findet. In dem Tieröl, welches durch trockene Destillation des in dem Knochen enthaltenen Knorpels, Leims und Fettes erhalten wird, sind außer Ammoniumsalzen, Aminbasen (Methylamin, Äthylamin, Propylamin, Butylamin, Amylamin usw.), Harzen usw. enthalten die Nitrile (s. S. 807) der Propionsäure, der Buttersäure, der Valeriansäure, der Caprinsäure, der Capronsäure, der Isocapronsäure, der Palmitinsäure und der Stearinsäure, ferner Pyrrol: $C^4H^4 . NH$, Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3) . NH$, Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2 . NH$; Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung: C^9H^{14}, $C^{10}H^{16}$, $C^{11}H^{18}$; Pyridin: C^5H^5N, Picolin: C^6H^7N, Lutidin: C^7H^9N, und andere Pyridinbasen; Chinolin: C^9H^7N und andere Chinolinbasen; Phenol: $C^6H^5 . OH$, Toluol: $C^6H^5 . CH^3$, Äthylbenzol: $C^6H^5 . C^2H^5$, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und andere Kohlenwasserstoffe (Weidel, Ciamician).

Ätherisches Tieröl, *Oleum animale aethereum, Oleum animale Dippelii.* Unterwirft man den rohen animalischen Teer in einer mit Kühlvorrichtung versehenen Retorte bei gelinder Wärme im Sandbade der Destillation, so gehen etwa 30 bis 40 Proz. davon in Gestalt eines dünnflüssigen, nahezu farblosen Öles von unangenehmem Geruch und von brennendem Geschmack über, während sich in dem Retortenhalse Ammoniumcarbonat abscheidet. Ein derartiges Liquidum, welches die im vorstehenden namhaft gemachten Verbindungen im wesentlichen enthält, wurde früher als *Oleum animale Dippelii* arzneilich angewendet. Die *Pharm. germ. Ed. I* ließ jedoch jenes Öl noch mit der vierfachen Menge Wasser mischen und es alsdann von neuem so lange der Destillation unterwerfen, als es noch farblos oder doch nur wenig gelblich gefärbt überging. Nach der Klärung des Destillates sollte

hierauf das auf dem Wasser schwimmende Liquidum von letzterem getrennt und alsdann in kleinen, ganz gefüllten, gut verschlossenen Flaschen, geschützt vor Licht, zum arzneilichen Gebrauch aufbewahrt werden. Das auf diese Weise gereinigte Tieröl ist ein dünnflüssiges, farbloses oder schwach gelbliches, brennbares Liquidum von eigentümlichem, durchdringendem, nicht stinkendem Geruch und brennendem, etwas gewürzhaftem Geschmack. Sein spez. Gew. schwankt zwischen 0,750 und 0,850. Es reagiert schwach alkalisch, ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich jedoch in jedem Mengenverhältnis in Alkohol, Äther und fetten Ölen. Es besteht aus einem Gemisch der Nitrile obiger Fettsäuren mit Pyrrol, Methylpyrrol, Dimethylpyrrol, Chinolin und anderen Chinolinbasen, kohlenstoffreicheren Pyridinbasen, sowie den in dem Rohöl enthaltenen Kohlenwasserstoffen. Die in Wasser löslichen kohlenstoffärmeren Pyridinbasen, wie Pyridin, Picolin und Lutidin, ebenso die Aminbasen sind in demselben gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge enthalten. Durch den Einfluß von Luft und Licht färbt es sich allmählich braun und verliert seine Dünnflüssigkeit. Derartiges Öl ist zum arzneilichen Gebrauch zu verwerfen.

Pyrrol: $C^4H^4.NH$.

Das 1834 von Runge entdeckte Pyrrol findet sich im Verein mit seinen Homologen im Tieröl (Anderson, Weidel), im Steinkohlenteer (Runge), in den Röstprodukten des Kaffees (Bernheimer), im Tabaksrauch (Vohl, Eulenburg) usw. Künstlich wird es erhalten durch trockene Destillation der Ammoniumsalze der Brenzschleimsäure, der Schleimsäure und der Zuckersäure; durch Erhitzen von Carbopyrrolsäure (s. unten) und von Glutaminsäure oder deren Salzen; durch Erhitzen von Succinimid mit Zinkstaub; beim Durchleiten von Ammoniak und Acetylen durch glühende Röhren (Duvar); durch trockene Destillation von Strychnin (Loebisch, Schoop) oder Nicotin (Laiblin) mit Ätzkalk oder von Morphin mit Zinkstaub (Vongerichten, Schrötter), usw.

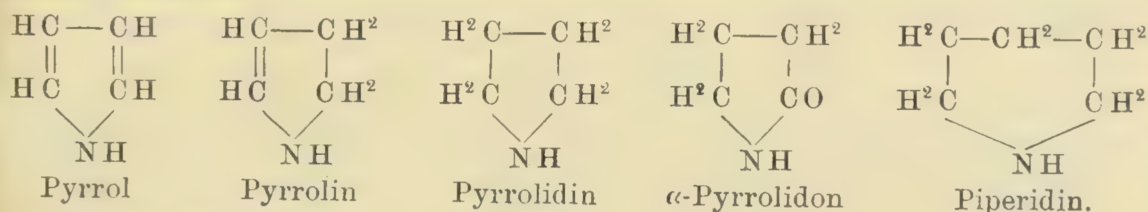
Zur Darstellung des Pyrrols dienen die zwischen 115 und 130° siedenden Anteile des ätherischen Tieröles, nachdem dasselbe durch Schütteln mit verdünnten Säuren von Pyridinbasen und durch Kochen mit Kalilauge von Nitrilen befreit ist. In diese zuvor getrocknete Fraktion wird in der Wärme so viel Kalium eingetragen, als sich darin löst, das ausgeschiedene Pyrrolkalium mit Äther gewaschen, mit Wasser zerlegt und das Gemisch alsdann im Dampfstrom destilliert. Die übergegangene Ölschicht wird schließlich durch fraktionierte Destillation weiter gereinigt. Auch durch anhaltendes Kochen mit festem Ätzkali läßt sich aus obigen Produkten Pyrrolkalium abscheiden (Weidel, Ciamician).

Eigenschaften. Das Pyrrol ist frisch destilliert eine farblose, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die sich bei der Aufbewahrung an der Luft rasch bräunt. Es siedet bei 130 bis 131°. Sein spez. Gew. beträgt 0,9752 bei 12,5°. In Wasser ist es fast unlöslich, in Alkohol und in Äther ist es leicht löslich. Von verdünnten Säuren wird das Pyrrol nur sehr langsam gelöst, ohne jedoch Salze damit zu bilden; beim Erwärmen damit geht es in ein rotes Pulver, das Pyrrolrot: $C^{12}H^{14}N^2O$, über. Der Dampf des Pyrrols färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan schön rot. Auch die Dämpfe, welche sich beim Kochen von Pyrrolderivaten mit Salzsäure entwickeln, rufen diese Reaktion hervor (Runge). Fügt man ferner einer wässerigen Isatinlösung etwas Pyrrol und hierauf verdünnte Schwefelsäure zu, so scheidet sich ein indigblauer Niederschlag aus (V. Meyer). Auch durch Kochen von etwas Isatin und Pyrrol in Eisessig entsteht eine tief blaue

Färbung. $HgCl^2$ und $CdCl^2$ scheiden das Pyrrol aus alkoholischer Lösung als kristallinische Doppelverbindung ab. Salpetersäure verharzt das Pyrrol unter Bildung von Oxalsäure.

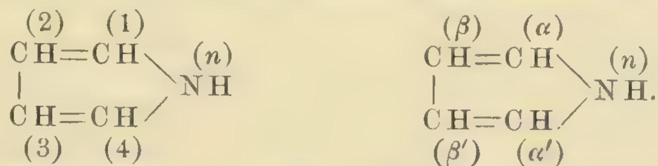
Pyrrolin. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure geht das Pyrrol in Pyrrolin: $C^4H^6 . NH$, eine bei 91° siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit von alkalischer Reaktion und ammoniakalischem Geruch, über. N-Methylpyrrolin: $C^4H^6 . NCH^3$, Siedep. 81 bis 83°, findet sich in geringer Menge im Tabak, sowie ein damit isomeres Methyl-Pyrrolin im Pfeffer (Pictet, Court).

Pyrrolidin. Durch Erhitzen mit HJ und Phosphor geht das Pyrrolin in Pyrrolidin: $C^4H^8 . NH$ (Tetramethylenimid), über, eine bei 83° siedende, alkalische, piperidinartig riechende Flüssigkeit. Letztere Verbindung findet sich in kleiner Menge im Tabak, in den Mohrrübenblättern und vielleicht noch in anderen Pflanzen (Pictet, Court); sie entsteht auch durch Einwirkung von Natrium auf alkoholische Succinimidlösung oder durch Destillation von salzsaurem Tetramethylendiamin: $C^4H^8(NH^2)^2$, HCl (s. S. 777). Die letztere Bildungweise stellt sich der des Piperidins aus dem salzsauren Pentamethylendiamin (s. S. 1495) zur Seite. Wird das Succinimid einer elektrolytischen Reduktion unterworfen, so geht es in α-Pyrrolidon: C^4H^7ON, über, eine faserige, bei 25° schmelzende und bei 251° siedende Kristallmasse von neutraler Reaktion:



Wird Pyrrol mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es in das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds:
$CH^2—CH{=}N . OH$
$CH^2—CH{=}N . OH$, Succindialdoxim, über; farblose, bei 173° schmelzende Kristalle. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird letztere Verbindung in Tetramethylendiamin (s. S. 777) verwandelt.

Da die Wasserstoffatome des Pyrrols infolge ihrer verschiedenartigen Stellung zum N-Atom nicht gleichwertig sind, so unterscheidet man die verschiedenen Substitutionsprodukte desselben mit nachstehenden Zahlen oder Buchstaben. Das gleiche gilt von den Substitutionsprodukten des Pyrrolidins:



Da die Stellungen α und α′ oder 1 und 4, sowie β und β′ oder 2 und 3 gleichwertig sind, so leiten sich vom Pyrrol drei Monosubstitutionsprodukte ab, je nachdem ein Wasserstoffatom in der α- oder α′-Stellung, in der β- oder β′-Stellung und in der *n*-Stellung (in der Imidstellung: NH) ersetzt ist. Von Disubstitutionsprodukten sind sechs Isomere möglich: α, α′; β, β′; α, β oder α′, β′; α, β′ oder α′, β; α, *n* oder α′ *n* und β *n* oder β′ *n*.

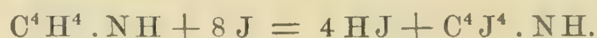
α-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, siedet bei 148°, β-Methylpyrrol: $C^4H^3(CH^3)NH$, bei 143°. Beide kommen im Tieröl vor. Durch Erwärmen mit starker Salzsäure gehen beide Methylpyrrole in Dihydropyridin: C^5H^7N, über. Das *n*-Methylpyrrol: $C^4H^4 . NCH^3$, aus Pyrrolkalium und CH^3J dar-

stellbar, siedet bei 112,5°. Das α, α'-Dimethylpyrrol: $C^4H^2(CH^3)^2NH$, des Tieröles siedet bei 169°. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Erhitzen von Acetonylaceton (s. S. 375)[1] mit alkoholischem Ammoniak auf 150° (Paal).

Das lactidartige Anhydrid der α-Pyrrolcarbonsäure oder α-Carbopyrrolsäure, das Pyrocoll: $(C^4H^3N.CO)^2$, entsteht bei der trockenen Destillation des Leimes (Weidel, Ciamician). Gelbliche, bei 268° schmelzende Blättchen. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht aus dem Pyrocoll die α-Pyrrolcarbonsäure: $C^4H^3.NH—CO.OH$. Farblose, bei 208,5° schmelzende Blättchen. Letztere Säure entsteht neben der sehr unbeständigen β-Pyrrolcarbonsäure auch bei der Einwirkung von CO^2 auf Pyrrolkalium bei 200° (s. auch S. 1515).

Tetrajodpyrrol: $C^4J^4.NH$ (**Jodol**). Dieses als Antiseptikum, und zwar als Ersatz für Jodoform, empfohlene Präparat entsteht durch Einwirkung von Jod auf Pyrrolkalium in ätherischer Lösung oder von Jod auf Pyrrol selbst (Ciamician, Dennstedt).

Zur Darstellung desselben mischt man eine Lösung von 1 Tl. Pyrrol in 10 Tln. Alkohol mit einer Auflösung von 12 Tln. Jod in 240 Tln. Alkohol, überläßt die Mischung 24 Stunden sich selbst und fügt dann etwa die vierfache Menge Wasser zu. Die ausgeschiedenen kristallinischen Flocken sind hierauf zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und im Dunkeln bei mäßiger Wärme zu trocknen:



$$C^4H^4.NH + 8J = 4HJ + C^4J^4.NH.$$

Glatter erfolgt die Bildung des Jodols, wenn man Sorge trägt, den bei obiger Reaktion gebildeten Jodwasserstoff zu binden, da derselbe anderenfalls eine Rückbildung von Pyrrol bewirken kann. Zu diesem Zweck suspendiert man 1 Tl. Pyrrol in 150 Tln. Wasser, welches 3.3 Tle. Kalihydrat enthält, fügt eine Lösung von 15 Tln. Jod in Jodkalium zu, sammelt den schmutziggrünen Niederschlag nach dem Absetzen, wäscht ihn mit Wasser aus, löst ihn in heißem Alkohol, entfärbt diese Lösung mit Tierkohle und fällt sie dann mit Wasser.

Auch durch Umsetzung von Tetrabrompyrrol: $C^4Br^4.NH$, mit Jodkalium in siedender alkoholischer Lösung wird Jodol dargestellt. Zur Gewinnung des Tetrabrompyrrols wird eine abgekühlte Lösung von 1 Tl. Pyrrol in 30 Tln. Alkohol mit 6 Tln. Brom versetzt, die Flüssigkeit dann mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, das ausgeschiedene Tetrabrompyrrol durch Natronlauge gelöst und die filtrierte Lösung durch schweflige Säure wieder ausgefällt. Weiße, in Wasser schwer lösliche, bei 250° noch nicht schmelzende Nadeln.

Eigenschaften. Das Jodol bildet gewöhnlich ein lockeres, hellgelbes, kristallinisches Pulver, welches sich talkartig anfühlt. Aus Alkohol kristallisiert, bildet es glänzende, gelbbraune Prismen oder Tafeln. Es ist geruch- und geschmacklos. In Wasser ist es fast unlöslich (1 : 5000). In Alkohol von 20 Proz. löst es sich 1 : 15, in Äther 1 : 1, in Chloroform 1 : 50. Die alkoholische Lösung des Jodols scheidet im Licht oder bei längerem Kochen eine schwarze Masse aus. Silbernitrat ruft in der alkoholischen Lösung eine weiße, sich jedoch sofort schwärzende Fällung hervor. Alkoholische $HgCl^2$-

[1]) Wird Acetonylaceton mit $ZnCl^2$ oder P^2O^5 destilliert, so entsteht Dimethylfurfuran: $C^4H^2(CH^3)^2O$ (s. S. 1001 und 1031); wird Acetonylaceton mit P^2S^5 erhitzt, so wird Dimethylthiophen: $C^4H^2(CH^3)^2S$, Siedep. 134 bis 135° (s. S. 1030) gebildet (Paal). Über die Beziehungen des Pyrrols, Thiophens und Furfurans zueinander s. S. 1030.

Lösung bewirkt eine grüne Färbung. Vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, liefert das Jodol eine intensiv grüne Lösung, die sich nach einiger Zeit schmutzigviolett, bezüglich braun färbt. Im Reagenzglase erhitzt, entwickelt es bei 140 bis 150°, ohne zu schmelzen, Joddämpfe. Die Haltbarkeit des Jodols ist nur eine beschränkte.

Die käuflichen Jodole scheinen bisweilen auch jodärmere Substitutionsprodukte des Pyrrols zu enthalten.

Prüfung. Die Reinheit des Jodols ergibt sich durch die Farbe, die kristallinische Beschaffenheit, die Geruch- und Geschmacklosigkeit, sowie die Flüchtigkeit. Mit der zehnfachen Menge Wasser geschüttelt, liefere es ein neutrales Filtrat, welches auf Zusatz von Silbernitrat gar nicht oder doch nur opalisierend getrübt wird. Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Jodol-Cineol: $C^4J^4.NH, C^{10}H^{18}O$, wird erhalten, wenn man in erwärmtes Cineol (s. S. 1353) so viel Jodol einträgt, als sich lösen will. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle lassen sich durch Umkristallisation aus Benzol reinigen. Gelbgrün gefärbte, bei 112° schmelzende Blättchen (Hirschsohn, Bertram, Walbaum).

Jodol-Coffeïn: $C^4J^4.NH, C^8H^{10}N^4O^2$. Bringt man konzentrierte alkoholische Lösungen von Jodol und Coffeïn in äquivalenten Mengen zusammen, so scheidet sich beim Schütteln Jodol-Coffeïn als ein hellgraues, kristallinisches, geruch- und geschmackloses Pulver aus, welches in den meisten Lösungsmitteln wenig oder gar nicht löslich ist.

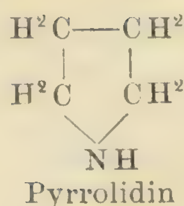
α-Pyrrolaldehyd: $C^4H^3.NH—CH:O$, wird durch 15stündiges Erwärmen von 10 g Pyrrol, 35 g Chloroform, 40 g Kalihydrat und 1200 g Wasser auf 50 bis 55° gebildet. Lange, geruchlose, bei 45° schmelzende, rhombische Prismen, die mit Wasserdampf flüchtig sind.

α-Pyrrolcarbonsäure: $C^4H^3.NH—CO.OH$, α-Carbopyrrolsäure, entsteht durch Oxydation des α-Pyrrolaldehyds, sowie beim Kochen von Pyrocoll oder von Pyrrolcarbonsäureamid (s. unten) mit Kalilauge. Auch beim Erhitzen von 1 Tl. Pyrrol mit 4 Tln. Ammoniumcarbonat und 5 Tln. Wasser auf 130 bis 140°, sowie von Pyrrol mit CCl^4 und alkoholischer Kalilauge auf 100° wird α-Pyrrolcarbonsäure gebildet. Blätterige, bei 208,5° schmelzende Kristalle.

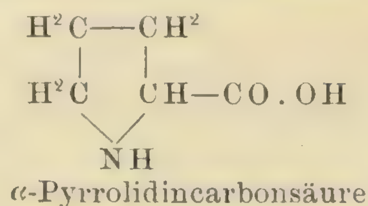
Pyrocoll, $C^{10}H^6N^2O^2$ oder $C^4H^3N<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{OC}>N.C^4H^3$, das lactidartige Anhydrid der α-Pyrrolcarbonsäure, entsteht bei der trockenen Destillation des Leims (Weidel, Ciamician). Gelbliche, bei 268° schmelzende Blättchen, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol. Beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak auf 100° geht das Pyrocoll in α-Pyrrolcarbonsäureamid: $C^4H^3.NH—CO.NH^2$, über, eine Verbindung, welche auch durch trockene Destillation von schleimsaurem Ammonium gebildet wird. Süß schmeckende, bei 176° schmelzende Blättchen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

β-Pyrrolcarbonsäure: $C^4H^3.NH—CO.OH$, bildet feine, leicht in CO^2 und Pyrrol zerfallende, bei 161 bis 162° schmelzende Nadeln. Dieselbe entsteht, neben α-Pyrrolcarbonsäure bei der Einwirkung von CO^2 auf Pyrrolkalium bei 200°.

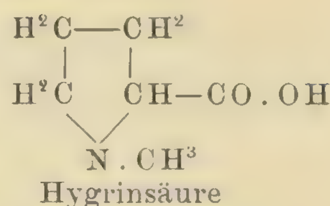
Von dem **Pyrrolidin**: C^4H^8, NH, welches im Pflanzenreiche in größerer Verbreitung vorzukommen scheint (s. S. 1513), leiten sich von bekannteren Verbindungen ab die α-Pyrrolidincarbonsäure, die Hygrinsäure und das Stachhydrin:



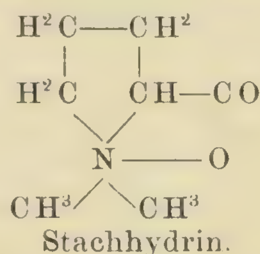
Pyrrolidin



α-Pyrrolidincarbonsäure



Hygrinsäure



Stachhydrin.

α-Pyrrolidincarbonsäure: $C^4H^7.NH—CO.OH$, α-Prolin, tritt auf bei der hydrolytischen Spaltung des Caseïns, des Albumins, des Leims, des Oxyhämoglobins, des Horns usw. durch Salzsäure, Kalilauge oder Trypsin (E. Fischer, Abderhalden). Auch aus den Keimlingen von *Lupinus albus* ist dieselbe isoliert worden (E. Schulze, Winterstein). Synthetisch ist die α-Pyrrolidincarbonsäure durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natrium-phtalimid-malonsäureäther und Kochen des Reaktionsproduktes mit alkoholischer Natronlauge (Sörensen, Andersen), sowie nach anderen Methoden dargestellt.

Die α-Pyrrolidincarbonsäure bildet farblose, süß schmeckende Nadeln, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen und wechselnde Mengen von Kristallwasser enthalten. Die synthetisch dargestellte Säure ist eine Racemform und daher optisch inaktiv, die durch Spaltung der Proteïnsubstanzen gewonnene ist ein Gemisch aus der inaktiven und der linksdrehenden Verbindung. Wasserfrei schmilzt die α-Pyrrolidincarbonsäure bei 203 bis 205°. Die beim Erhitzen gebildeten Dämpfe färben einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan rot.

Links-α-Pyrrolidincarbonsäure: $C^4H^7.NH—CO.OH$, entsteht neben der inaktiven Verbindung bei der hydrolytischen Spaltung des Caseïns, des Eieralbumins, des Leims und des Horns mit starker Salzsäure. Süß schmeckende, bei 203 bis 205° schmelzende Nadeln, deren wässerige Lösung stark links dreht: $[\alpha]_D = -77{,}4^0$. Durch fünfstündiges Erhitzen mit Barytwasser auf 145° wird dieselbe in die inaktive Racemform übergeführt.

Oxy-α-Pyrrolidincarbonsäure: $C^4H^6(OH).NH—CO.OH$, wird bei der Hydrolyse des Leims gebildet. Rhombische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, gegen 270° schmelzende, süß schmeckende Tafeln. Linksdrehend.

Hygrinsäure: $C^4H^7.NCH^3—CO.OH + H^2O$, entsteht durch Oxydation des Hygrins (s. Cocain) mit Chromsäure. Synthetisch wird sie durch Methylierung der α-Pyrrolidincarbonsäure oder durch Kochen des Einwirkungsproduktes des Methylamins auf Dibrompropyl-Malonsäureäther: $C^3H^7Br—CBr(CO.OC^2H^5)^2$, mit Barythydrat (Willstätter) erhalten. Farblose, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche Nadeln, welche wasserfrei bei 169° schmelzen. Beim Erhitzen geht die Hygrinsäure in Methylpyrrolidin: $C^4H^8.NCH^3$, über; Siedep. 81 bis 83°.

Stachhydrin: $C^7H^{13}NO^2$, Methyl-Pyrrolidincarbonsäurebetain, Hygrinsäurebetain, ist neben Glutamin, Arginin und Tyrosin in geringer Menge in den Knollen von *Stachys tuberifera* (E. Schulze, v. Planta), sowie in den Blättern von *Citrus vulgaris* (E. Jahns) enthalten. Zur Darstellung desselben extrahiert man die zerkleinerten Knollen in der Wärme mit Alkohol von 90 Proz., löst das von Alkohol befreite Extrakt in Wasser,

fällt es mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit H^2S und dampft nach abermaligem Filtrieren zum Sirup ein. Letzteren extrahiert man hierauf mit Alkohol in der Wärme und scheidet aus diesem Auszug das Stachhydrin durch alkoholische Quecksilberchloridlösung aus. Das aus dem Stachhydrinquecksilberchlorid durch Einwirkung von H^2S erhaltene Stachhydrinhydrochlorid: $C^7H^{13}NO^2$, HCl, bildet farblose, luftbeständige, leicht lösliche Prismen. Das freie Stachhydrin bildet zerfließliche, wasserfrei bei 210° schmelzende Kristalle. Das Platindoppelsalz: $(C^7H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, kristallisiert in orangeroten, rhombischen Tafeln, die leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol sind. Das Golddoppelsalz: $C^7H^{13}NO^2$, $HCl + AuCl^3$, bildet kleine, gelbe, in Wasser schwer lösliche Prismen, die bei 206 bis 216° schmelzen. Synthetisch wird das Stachhydrin, ähnlich wie das Trigonellin (s. S. 1501), erhalten durch Erhitzen des Hygrinsäuremethyläthers mit CH^3J und Behandeln des Reaktionsproduktes mit feuchtem Silberoxyd (E. Schulze, R. Engeland).

Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$.

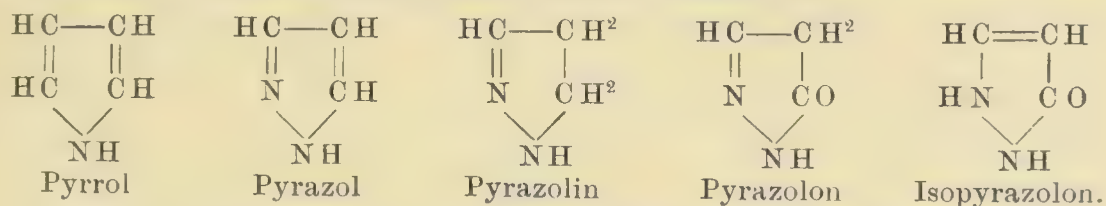
Molekulargewicht: 188 (*188,12 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 70,17; H: 6,43; N: 14,90; O: 8,50.)

Syn.: *Pyrazolonum phenyldimethylicum*, Phenyl-Dimethyl-Isopyrazolon, Analgesin, Anodynin, Parodyn, Phenylon, Phenazon, Sedatin.

Das Antipyrin, welches als Antipyretikum ausgedehnte arzneiliche Anwendung findet, wurde früher von seinem Entdecker Knorr als ein Chinolinderivat betrachtet. Nach weiterer Untersuchung ist dasselbe jedoch als ein Pyrazolabkömmling anzusehen.

Die Pyrazolverbindungen enthalten einen fünfgliedrigen, aus 3 Atomen C und aus 2 Atomen N bestehenden ringförmigen Kern. Die einfachste Pyrazolverbindung, das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, selbst ist zu betrachten als Pyrrol: $C^4H^4.NH$, in dem eine CH-Gruppe durch N ersetzt ist:



Durch Addition von 2 Atomen Wasserstoff entsteht aus dem Pyrazol das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, und aus letzterem durch Ersatz von 2 Atomen H durch O das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, aus welchem durch Atomumlagerung das Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, gebildet wird.

Das Pyrazol: $C^3H^4N^2$, entsteht beim Erhitzen von Epichlorhydrin (s. S. 300) mit Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, und $ZnCl^2$, durch Vereinigung von Acetylen und Diazomethan (s. S. 846), sowie durch direkte Addition von Diazoessigsäure (s. S. 451) mit Acetylendicarbonsäure (s. S. 759), bezüglich deren Äther, und darauf folgendes Erhitzen der hierdurch gebildeten Pyrazoltricarbonsäure: $C^3HN^2(CO.OH)^3$. Farblose, pyridinartig riechende, bei 70° schmelzende Nadeln von schwach basischen Eigenschaften; Siedep. 187°.

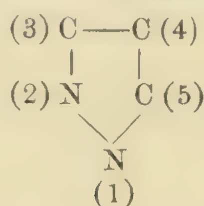
Das Pyrazolin: $C^3H^6N^2$, wird durch Einwirkung von Hydrazinhydrat $N^2H^4 + H^2O$, auf Acroleïn (s. S. 748) bei gewöhnlicher Temperatur gebildet. Farblose, schwach schokoladenartig riechende, bei 144° siedende Flüssigkeit von basischem Charakter. Die Salze des Pyrazolins färben Holzstoff intensiv gelb.

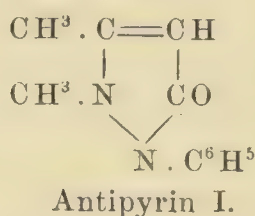
Das Pyrazolon: $C^3H^4N^2O$, bildet farblose, bei 164° schmelzende Nadeln, welche beim Erhitzen der Pyrazoloncarbonsäure mit Wasser entstehen. Der

Äther letzterer Säure wird bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat: $N^2H^4 + H^2O$, auf Oxalessigsäureäther (s. S. 577) gebildet. Das mit dem Pyrazolon tautomere Isopyrazolon: $C^3H^4N^2O$, ist nur in seinen Alkyl- und Phenylderivaten bekannt.

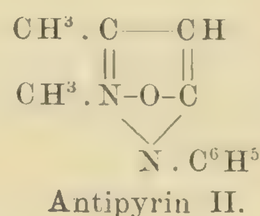
Direkt wird das Pyrazolon erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Formylessigäther, ein Kondensationsprodukt, welches aus Ameisensäure- und Essigsäureäthyläther in ähnlicher Weise durch Natrium gebildet wird wie der Acetessigäther aus Essigsäureäthyläther (s. S. 661).

Um die Stellung der substituierenden Gruppen in diesen Kernen, speziell in dem Pyrazolonkern, angeben zu können, werden die fünf Glieder mit den Zahlen 1 bis 5 bezeichnet:





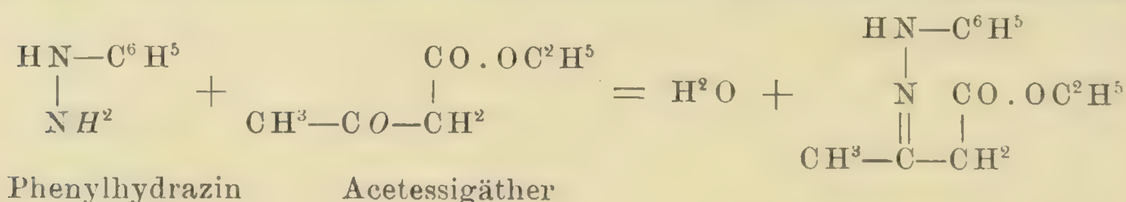
Antipyrin I.



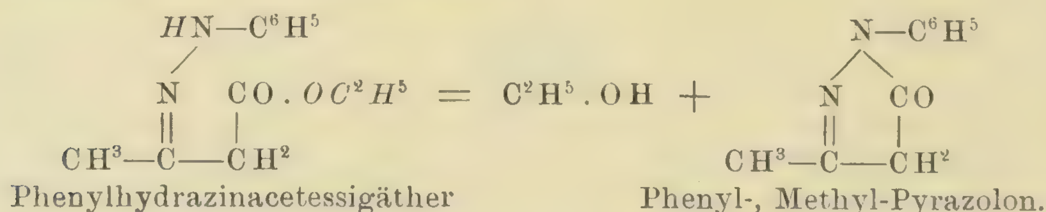
Antipyrin II.

Das Antipyrin würde daher, nach der bisher allgemein acceptierten Formel I von Knorr als (1)-Phenyl-(2, 3)-Dimethyl-Isopyrazolon, nach der von Michaelis vorgeschlagenen Formel II als (1)-Phenyl-(2, 3)-Dimethyl-Oxypyrazol zu bezeichnen sein.

Darstellung. 100 g Phenylhydrazin werden mit 125 g Acetessigäther gemischt; das infolge Bildung von Phenylhydrazinacetessigäther ausgeschiedene Wasser wird hierauf getrennt und das ölige Kondensationsprodukt etwa zwei Stunden im Wasserbade erwärmt, bis dasselbe nach dem Erkalten erstarrt. Das hierbei gebildete Phenyl-Methyl-Pyrazolon wird durch Waschen mit Äther und darauf folgendes Umkristallisieren aus heißem Wasser gereinigt:



Phenylhydrazin Acetessigäther



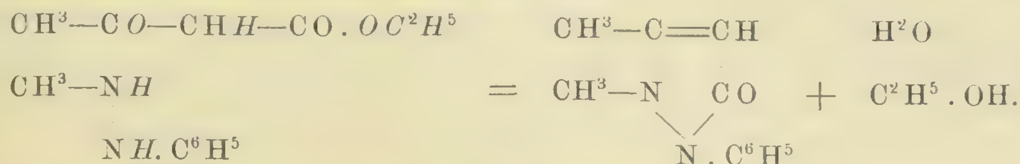
Phenylhydrazinacetessigäther Phenyl-, Methyl-Pyrazolon.

Nach dem Reichspatent Nr. 72 824 wird das Phenyl-, Methyl-Pyrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazin in schwefelsaurer Lösung auf Acetessigäther erzeugt, das Reaktionsprodukt alsdann mit Natronlauge alkalisch gemacht, mit Äther ausgeschüttelt und die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Masse schließlich im Vakuum destilliert.

Das Phenyl-Methyl-Pyrazolon: $C^{10}H^{10}N^2O$, bildet farblose, glänzende, bei 127° schmelzende Kristalle. Durch Oxydation mit Eisenchlorid oder Platinchlorid geht es in Pyrazolblau: $[C^{10}H^8N^2O]^2$, einen dem Indigblau ähnlichen Farbstoff, über. Diese Reaktion kann auch zur Erkennung aller Pyrazolonderivate mit unveränderter CH^2-Gruppe dienen. Wird das Phenyl-Methyl-Pyrazolon mit CH^3J in methylalkoholischer Lösung (20 Tle. $C^{10}H^{10}N^2O$, 14 Tle. CH^3J und 20 Tle. $CH^3.OH$) auf 100 bis 110° erhitzt und hierauf das zunächst gebildete CH^3J-Additionsprodukt mit Natronlauge behandelt, so entsteht, unter Abscheidung von HJ, Antipyrin. Hierbei findet

gleichzeitig eine Umlagerung des Pyrazolonkerns in einen Isopyrazolonkern statt.

Das Antipyrin wird auch direkt durch Erhitzen von Methyl-Phenylhydrazin und Acetessigäther erhalten:



Auch durch Erwärmen von Methyl-Phenylhydrazin mit β-Brom-Crotonsäure: $CH^3-CBr=CH-CO.OH$, in wässeriger oder alkoholischer Lösung wird Antipyrin gebildet.

Das Roh-Antipyrin wird durch Umkristallisieren aus heißem Äther, Ligroin oder Toluol gereinigt.

Eigenschaften. Das Antipyrin bildet farblose, tafelförmige, monokline Kristalle von kaum wahrnehmbarem Geruch und mild bitterem Geschmack. Es schmilzt bei 112⁰. Bei höherer Temperatur siedet es unter teilweiser Verkohlung und Entwickelung unangenehm riechender, alkalisch reagierender Dämpfe, während ein Teil des Antipyrins unzersetzt sublimiert. Es löst sich in weniger als 1 Tl. kalten Wassers, in etwa 1 Tl. Alkohol von 90 Proz., in 0,5 Tln. Chloroform und in etwa 50 Tln. Äther mit neutraler Reaktion.

Die wässerige Lösung des Antipyrins (1 : 100) gibt mit Gerbsäurelösung eine starke weiße Fällung. 2 ccm wässeriger Antipyrinlösung (1 : 100) werden durch zwei Tropfen rauchender Salpetersäure grün und durch einen, nach vorhergegangenem Erhitzen zum Sieden, zugesetzten weiteren Tropfen dieser Säure rot gefärbt. Wird eine konzentrierte Lösung des Antipyrins in verdünnter Essigsäure mit Kaliumnitrit versetzt, so tritt zunächst eine dunkelgrüne Färbung und nach einiger Zeit eine Abscheidung grüner Kristalle von Nitrosoantipyrin: $C^{11}H^{11}(NO)N^2O$, ein. Eisenchlorid ruft in verdünnten Antipyrinlösungen (noch 1 : 100000) eine tief rote Färbung hervor, die auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure in Gelb übergeht. Pikrinsäure scheidet aus der mit Salzsäure schwach angesäuerten Antipyrinlösung einen gelben, bei 188⁰ schmelzenden Niederschlag von Antipyrinpikrat ab.

Beim Eintragen von Brom in eine Lösung von Antipyrin in Chloroform wird Antipyrindibromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, gebildet; auf Zusatz von Äther wird es in leicht zersetzbaren Kristallen abgeschieden. Schon beim Übergießen mit Wasser geht das Antipyrindibromid in das schwer lösliche Bromantipyrin: $C^{11}H^{11}BrN^2O$, **Bromopyrin,** über; farblose, bei 117⁰ schmelzende Nadeln.

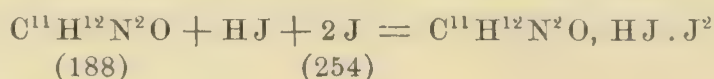
Wird Antipyrin in Toluollösung mit Natrium, unter Einleiten von CO^2, gekocht, so geht es in β-Methyl-Amidocrotonsäureanilid: $NH.CH^3-CH^2.CH=CH-CO.NH.C^6H^5$, über; farblose, bei 145⁰ schmelzende Nadeln. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Antipyrin unter Abspaltung von β-Methyl-Phenylhydrazin (s. S. 1061) zersetzt.

Prüfung. Die Reinheit des Antipyrins ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzp.: 110 bis 112⁰, die Flüchtigkeit, sowie die Neutralität und Farblosigkeit der wässerigen Lösung. Schwefelwasserstoff verändere die wässerige Antipyrinlösung nicht. Konzentrierte reine Schwefelsäure werde durch Antipyrin nicht gefärbt.

Nachweis des Antipyrins im Harn. Das Antipyrin geht zum Teil als Oxyantipyringlycuronsäure, zum Teil als solches in den Harn über und kann darin meist direkt durch Eisenchloridlösung nachgewiesen werden. Ist

der Harn zu dunkel gefärbt, so schüttele man ihn, nach Zusatz von etwas Ammoniak, mit Chloroform aus und prüfe den Verdunstungsrückstand mit Eisenchlorid oder rauchender Salpetersäure (s. oben).

Zur quantitativen Bestimmung des Antipyrins versetzt man in einem Maßkolben die nicht zu verdünnte Lösung mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung in geringem Überschuß, fügt auf je 50 ccm der Jodlösung 4 ccm ungefärbter Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,7 zu, schüttelt bis zur Klärung und füllt zur Marke auf. Nach dem Filtrieren durch Asbest bestimmt man hierauf in einem aliquoten Teile des Filtrats das nicht gebundene Jod durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (Stärkelösung als Indikator). Die Menge des Antipyrins läßt sich dann leicht, unter Zugrundelegung der Gleichung:



$$\underset{(188)}{C^{11}H^{12}N^2O} + HJ + \underset{(254)}{2J} = C^{11}H^{12}N^2O, HJ.J^2$$

berechnen (Kippenberger).

Auch als Pikrat: $C^{11}H^{12}N^2O, C^6H^2(NO^2)^3.OH$, läßt sich das Antipyrin zur Wägung bringen. Zu diesem Zweck löst man 0,5 g Antipyrin, bzw. eine dieser Menge annähernd entsprechende Antipyrinmischung in 50 ccm Wasser und fügt 5 bis 6 ccm Normal-Salzsäure zu. Die zum Sieden erhitzte Lösung versetzt man alsdann mit 10 ccm einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung und sammelt nach Verlauf von mehreren Stunden die in der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedenen Kristalle auf einem gewogenen Filter. Die an den Wandungen des zur Fällung benutzten Becherglases sitzenden Kristalle sind durch Nachspülen mit der Mutterlauge auf das Filter zu bringen (ein Waschen mit Wasser usw. ist nicht angängig); die Gesamtmenge der Kristalle ist schließlich abzusaugen und bei 95^0 zu trocknen (J. D. Riedel).

Antipyrinsalicylat: $C^{11}H^{12}N^2O.C^7H^6O^3$, *Pyrazolonum phenyldimethylicum salicylicum*, **Salipyrin**, wird durch Zusammenschmelzen von 188 Tln. Antipyrin und 138 Tln. Salicylsäure im Wasserbade, und Umkristallisieren der wieder erstarrten Masse aus verdünntem Alkohol erhalten. Farblose, kleine Kristalle oder ein weißes, kristallinisches Pulver, bei 92^0 schmelzend. Das Salipyrin löst sich in etwa 200 Tln. Wasser von 15^0 und in 25 Tln. siedendem Wasser zu einer schwach sauer reagierenden Flüssigkeit. In Chloroform ist es leicht löslich, ziemlich leicht löslich in Alkohol und in Äther. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Salicylsäure, beim Erwärmen mit Natronlauge Antipyrin abgeschieden. Verdünnte Eisenchloridlösung färbt die wässerige Lösung des Salipyrins violett, bei weiterem Zusatz tritt ein mehr bräunlicher Farbenton auf. Rauchende Salpetersäure ruft eine Grünfärbung, Tanninlösung eine weiße Fällung in der wässerigen Lösung hervor.

Acetylsalicylsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, C^6H^4(O.C^2H^3O)—CO.OH$, **Acopyrin, Acetopyrin,** ist ein weißes, bei 63 bis 65^0 schmelzendes, in Wasser schwer lösliches, kristallinisches Pulver.

Salicylessigsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, C^6H^4(O.CH^2—CO.OH)—CO.OH$, **Pyrosal,** bildet farblose, bei 150^0 schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Eulatin scheint nur ein Gemisch aus Antipyrin und Para-Brombenzoesäure zu gleichen Teilen zu sein.

Mandelsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O.C^8H^8O^3$, **Tussol,** entsprechend dem Salipyrin, aus Antipyrin und Mandelsäure (s. S. 1187) bereitet, bildet ein weißes, kristallinisches Pulver oder kleine, farblose, bei 53^0 schmelzende Kristalle. In Wasser löst sich das Tussol mäßig leicht zu einer schwach

sauer reagierenden Flüssigkeit auf. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief rot, rauchende Salpetersäure grün.

Methyl-Äthylglycolsaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, \frac{C^2H^5}{CH^3}>C<\frac{OH}{CO.OH}$, **Astrolin,** durch direkte Vereinigung der Komponenten dargestellt, bildet ein farbloses, kristallinisches, bei 64 bis 65,5° schmelzendes Pulver von schwachem Geruch und säuerlichem Geschmack. In der wässerigen, sauer reagierenden Lösung ruft Eisenchlorid eine blutrote, Natriumnitrit eine grüne Färbung hervor (J. D. Riedel).

Die hierzu erforderliche Methyl-Äthylglycolsäure wird aus Methyl-Äthylketon dargestellt, indem dasselbe durch HCN-Addition zunächst in das Cyanhydrin übergeführt und letzteres dann durch Salzsäure verseift wird. Farblose, bei 71 bis 72° schmelzende Nadeln, die sehr leicht in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind.

β-Resorcylsaures Antipyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^2.C^7H^6O^4$, **$\beta$-Resalgin,** scheidet sich als ein allmählich erstarrendes Öl aus beim Zusammenbringen konzentrierter wässeriger Lösungen von 2 Mol. Antipyrin und 1 Mol. β-Resorcylsäure (s. S. 1191). Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigäther bildet es farblose, sauer reagierende, bei 115° schmelzende Nadeln, welche sich in 150 Tln. kaltem und in 20 Tln. kochendem Wasser lösen. In Alkohol und in Essigäther ist es leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich (Pétit, Fèvre).

Resopyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, C^6H^4(OH)^2$ (?), Resorcinopyrin, bildet sich als ein kristallinischer Niederschlag beim Zusammenbringen konzentrierter wässeriger Lösungen von Antipyrin und Resorcin in äquivalenten Mengen. Farblose, rhombische Kristalle, die in Wasser unlöslich sind, sich dagegen leicht in Alkohol (1 : 5), weniger leicht in Äther (1 : 100) auflösen (Barbey, Patein, Dufau).

Naphtopyrin wird durch Zusammenreiben von 188 Tln. Antipyrin und 144 Tln. β-Naphtol dargestellt. Camphersaures Antipyrin: $(C^{11}H^{12}N^2O)^2C^{10}H^{16}O^4$, und saures camphersaures Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O, C^{10}H^{16}O^4$ sind weiße, kristallinische Pulver, die bei 98 bis 100°, bzw. bei 95 bis 98° schmelzen.

Formopyrin: $CH^2(C^{11}H^{11}N^2O)^2 + H^2O$, Methylendiantipyrin, scheidet sich bei achttägigem Stehen einer wässerigen Lösung von Antipyrin und Formaldehyd aus (Marcourt, Stolz). Farblose, bei 155 bis 165° schmelzende, tafelförmige Kristalle, die unlöslich in Wasser, leichter löslich in Weingeist (1 : 10) sind. Arzneilich empfohlen.

Chloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O.CCl^3-CH(OH)^2$, **Hypnal,** wird erhalten beim Zusammenreiben von 188 Tln. Antipyrin und 165,5 Tln. Chloralhydrat bis zur Verflüssigung. Beim Umkristallisieren der so resultierenden öligen Masse aus heißem Wasser scheidet sich das Chloral-Antipyrin in farblosen, oktaedrischen, bei 67 bis 68° schmelzenden Kristallen aus, welche sich in etwa 15 Tln. Wasser lösen.

Wendet man unter obigen Bedingungen nur 94 Tle. Antipyrin an, so soll eine Verbindung $C^{11}H^{12}N^2O.2\,CCl^3-CH(OH)^2$ entstehen, die ebenfalls bei 67 bis 68° schmilzt, sich aber schon in 10 Tln. Wasser löst. Gegen Eisenchlorid und gegen wenig rauchende Salpetersäure verhält sich die Lösung des Chloral-Antipyrins wie die des Antipyrins (Béhal, Choay).

Erwärmt man das Gemisch aus 188 Tln. Antipyrin und 165,5 Tln. Chloralhydrat einige Zeit auf 100 bis 110° und kristallisiert schließlich die

allmählich erstarrte Masse aus Alkohol um, so resultieren farblose, bei 186 bis 187° schmelzende Kristalle: $C^{11}H^{12}N^2O . CCl^3—CH:O$, die in Wasser unlöslich sind (Reuter).

Butylchloral-Antipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O . C^4H^5Cl^3O . H^2O$, **Butylhypnal,** entsprechend dem Hypnal, aus Butylchloralhydrat dargestellt, bildet farblose, bei 70° schmelzende Nadeln, die sich in 30 Tln. Wasser lösen (Bernin).

Orthoform-Antipyrin und Orthoform-Neu-Antipyrin werden durch Auflösen der Komponenten zu gleichen Molekülen in Essigäther in farblosen, in Wasser unlöslichen, in Alkohol und Äther löslichen Kristallen erhalten, die bei 82 bzw. 93° schmelzen. Auch vom Salipyrin sind solche Additionsprodukte mit Orthoform (s. S. 1185 u. 1186) dargestellt; Schmelzp. 76° (Einhorn).

Anilipyrin, durch Zusammenschmelzen von 135 Tln. Acetanilid mit 188 bzw. 376 Tln. Antipyrin erhalten; kristallinisches, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

Migränin ist ein Gemisch aus Coffeïn, Antipyrin und Citronensäure; nach J. J. Hoffmann 89,4 Proz. Antipyrin, 8,2 Proz. Coffeïn und 0,56 Proz. Citronensäure enthaltend.

Ferropyrin: $C^{11}H^{12}N^2O . FeCl^3$, **Ferripyrin,** *Antipyrinum cum ferro*, ist ein feines, orangerotes Pulver, welches 64 Proz. Antipyrin und 12 Proz. Eisen enthalten soll. Es löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis von 1 : 5 zu einer blutrot gefärbten Flüssigkeit, die beim Erhitzen rubinrote, bei 220 bis 225° schmelzende Blättchen abscheidet. Aus Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, läßt es sich in orangeroten, glänzenden Blättchen erhalten. In Äther ist es fast unlöslich (Knoll & Co.).

Jodantipyrin: $C^{11}H^{11}JN^2O$, **Jodopyrin,** welches durch Einwirkung von Chlorjod auf Antipyrin gebildet wird, kristallisiert in farblosen, glänzenden, bei 160° schmelzenden Nadeln, welche schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser und in Alkohol sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nur schwach bräunlich (Dittmar).

Äthyloxyantipyrin: $C^{11}H^{11}(O . C^2H^5)N^2O$, wird entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Äthoxyphenylhydrazin: $C^6H^4(O . C^2H^5)NH—NH^2$ (aus Para-Phenetidin darstellbar), gewonnen. Farblose, glänzende, bei 91° schmelzende Blättchen oder Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind und sich ähnlich wie das Antipyrin verhalten (Stolz).

Thiopyrin: $C^{11}H^{12}N^2S$, Thioantipyrin, bildet farblose, tafelförmige, bei 166° schmelzende Kristalle, welche mäßig leicht in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Zur Darstellung desselben wird Antipyrin zunächst durch $COCl^2$ in das bei 137° schmelzende Antipyrinchlorid: $C^{11}H^{12}N^2Cl^2$, verwandelt und dieses in wässeriger Lösung mit Kaliumsulfhydrat oder Natriumthiosulfat behandelt (Michaelis).

Sulfopyrin ist nach Zernik ein Gemisch aus 86,5 Tln. Antipyrin und 13,5 Tln. Sulfanilsäure.

Dimethyl-Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O . N(CH^3)^2$, **Pyramidon.** Zur Darstellung dieses, an Stelle von Antipyrin angewendeten Präparates wird zunächst Nitrosoantipyrin (s. S. 1519) durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung in Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O . NH^2$ verwandelt: hellgelbe, bei 109° schmelzende, spießige Kristalle. Letzteres wird alsdann durch Einwirkung von CH^3J, bei Gegenwart von Kalihydrat, in methylalkoholischer Lösung in Dimethyl-Amidoantipyrin übergeführt. Kleine, farblose, bei 108° schmelzende Kristalle, die in Wasser (1 : 20), Alkohol

und Äther löslich sind. Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmuspapier schwach alkalisch. Eisenchlorid färbt die wässerige, mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung violett, verdünnte Jodtinktur blau. Auch andere oxydierend wirkende Agenzien, auch die im Gummi arabicum enthaltene Oxydase, rufen ähnliche Färbungen hervor (Knorr, Stolz).

Wird die wässerige Pyramidonlösung (1 : 20) mit einigen Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so entsteht zunächst eine Violettfärbung, jedoch tritt nach kurzer Zeit eine grauschwarze Ausscheidung von metallischem Silber ein.

Prüfung. Die Reinheit des Pyramidons ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Schmelzpunkt und die Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Schwefelwasserstoffwasser nicht verändert und, nach dem starken Ansäuern mit Salpetersäure, durch Silbernitratlösung nicht getrübt. Wird die Lösung von 0,02 g Pyramidon in 5 ccm Wasser mit zwei Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und zwei Tropfen Natriumnitritlösung (1 : 9) versetzt, so muß die Mischung, nach dem Verschwinden der zunächst auftretenden Violettfärbung, farblos erscheinen; eine Grünfärbung würde auf Antipyrin hinweisen.

Nachweis des Pyramidons im Harn. Das Pyramidon geht zum Teil unverändert in den Harn über; bisweilen erteilt es demselben eine eigentümlich rötliche Färbung. Alkoholische Jodlösung (1 : 100) ruft direkt oder nach Entfärbung mit etwas Tierkohle eine blauviolette Färbung hervor. Auch durch Ausschütteln des Harns, nach Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak, mit Äther oder Benzol und Prüfen des in Wasser gelösten Verdunstungsrückstandes mit Jodlösung, läßt sich das Pyramidon nachweisen.

Salicylsaures Pyramidon: $C^{13}H^{17}N^3O$, $C^7H^6O^3$, ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in 16 Tln. Wasser mit saurer Reaktion löst. Schmelzp. 79 bis 80°.

Camphersaures Pyramidon: $(C^{13}H^{17}N^3O)^2C^{10}H^{16}O^4$, bildet ein weißes, kristallinisches, bei 80 bis 81° schmelzendes Pulver. Saures camphersaures Pyramidon: $C^{13}H^{17}N^3O$, $C^{10}H^{16}O^4$, schmilzt bei 94°.

Pyramidon-Butylchloralhydrat: $C^{13}H^{17}N^3O . C^4H^5Cl^3O, H^2O$, **Trigemin,** schmilzt bei 83 bis 85°. Weißes, kristallinisches Pulver.

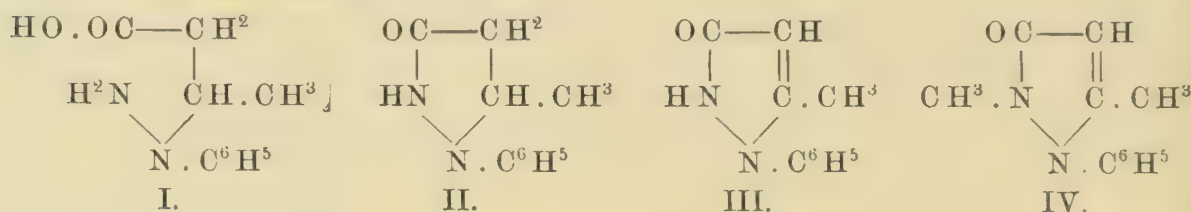
Auch mit Orthoform sind für arzneiliche Zwecke Pyramidonverbindungen, ähnlich denen des Antipyrins, dargestellt.

Valeryl-Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O . NH . C^5H^9O$, durch Einwirkung von Valeriansäurechlorid: $C^4H^9 . COCl$, auf Amidoantipyrin darstellbar, bildet weiße, fast geruchlose, bei 203° schmelzende, bitter schmeckende Kristalle, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform sind. Als **Neopyrin** arzneilich empfohlen. Das Bromvaleryl-Amidoantipyrin: $C^{11}H^{11}N^2O . NH . C^5H^8BrO$, kristallisiert in weißen, geruchlosen, bei 205° schmelzenden, glänzenden Blättchen.

Tolypyrin: $C^{12}H^{14}N^2O$, entsprechend dem Antipyrin, unter Anwendung von Para-Tolylhydrazin: $CH^3 . C^6H^4—NH—NH^2$, dargestellt, bildet farblose, bitter schmeckende, bei 136 bis 137° schmelzende Kristalle, die sich in 14 Tln. Wasser von 15° lösen. Tolypyrinsalicylat: $C^{12}H^{14}N^2O . C^7H^6O^3$, Tolysal, dem Salipyrin entsprechend, bildet farblose, bei 101 bis 102° schmelzende Kristalle, welche in Wasser schwer löslich sind (Knorr).

Isoantipyrin: $C^{11}H^{12}N^2O$, ist dem Antipyrin in den Eigenschaften und in der Wirkung sehr ähnlich. Zu dessen Darstellung wird β-brombuttersaures Kalium: $CH^3—CHBr—CH^2—CO.OK$, in der $2\frac{1}{2}$fachen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Natriumacetat und einer berechneten Menge Phenyl-

hydrazin: $C^6H^5.NH-NH^2$, versetzt, und, nachdem die Mischung sich einige Zeit selbst überlassen ist, im Dampfbade erwärmt. Schüttelt man nach dem Erkalten das Reaktionsprodukt mit Äther aus, so geht in letzterem das durch Wasserabspaltung aus der zunächst entstandenen Phenylhydrazinbuttersäure (I) gebildete Iso-Phenyl-Methyl-Hydropyrazolon (II) in Lösung (farblose, bei 127° schmelzende Nadeln). Durch Erwärmen mit einer berechneten Menge von Eisenchlorid geht letztere Verbindung in Iso-Phenyl-Methyl-Pyrazolon (III: farblose, bei 167° schmelzende Nadeln) über, welches schließlich durch Methylierung mit CH^3J (s. Antipyrin) in Isoantipyrin (IV) verwandelt wird:

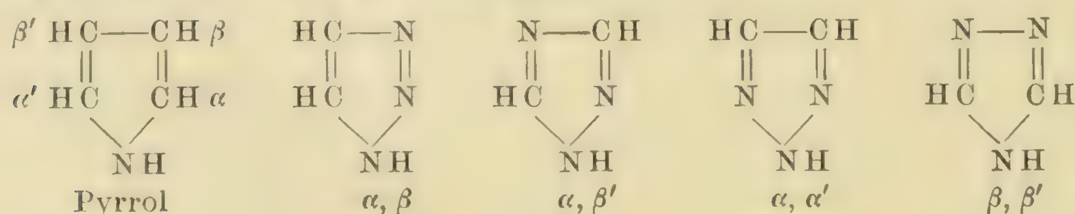


Das Isoantipyrin bildet farblose, tafelförmige, bei 113° schmelzende Kristalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol lösen. Gegen Kaliumnitrit und gegen Eisenchlorid verhält sich das Isoantipyrin dem Antipyrin sehr ähnlich. Das salicylsaure Isoantipyrin ist, zum Unterschied von Salipyrin, nur schwer kristallisierbar; das Isoantipyrinpikrat schmilzt bei 168°, wogegen das Antipyrinpikrat bei 188° schmilzt (Lederer).

Nitrophenyl-Methyl-Nitropyrazolon: $C^{10}H^8(NO^2)^2N^2O$, **Pikrolonsäure**, ähnelt in seinem Verhalten der Pikrinsäure. Dasselbe dient zur Isolierung und Identifizierung von Alkaloiden und von anderen Basen. Zur Darstellung dieser Verbindung übergießt man Phenyl-Methyl-Pyrazolon (siehe S. 1518) mit der sechs- bis achtfachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 und erwärmt die hellgelb gefärbte Lösung vorsichtig auf dem Wasserbade. Beim Eintritt der Reaktion kühlt man sofort stark ab und hält alsdann unter beständigem Umrühren die Temperatur auf etwa 60°, bis sich das ausgeschiedene Öl in einen gelben Kristallbrei verwandelt hat. Hierauf saugt man den Niederschlag ab und wäscht ihn mit Wasser bis zur neutralen Reaktion aus. Der Niederschlag wird alsdann in Portionen von je 20 g mit der sechs- bis achtfachen Menge siedender Essigsäure von 33 Proz. übergossen und die erzielte Lösung sofort durch ein Faltenfilter von den Zersetzungsprodukten abfiltriert. Der beim Erkalten ausgeschiedene gelbe, teils flockige, teils körnige Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und schließlich aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Kleine, bei 116,5° schmelzende, gelbe Nadeln, welche schwer in Wasser, leichter in Alkohol, leicht in Äther löslich sind (P. Bertram).

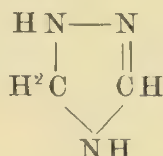
Aus Jodmethyl-Phenyl-Pyrazolon soll das **Mydrol**, welches in 5- bis 10 proz. Lösung mydriatisch wirkt, bestehen. Weißes, kristallinisches, bei 178 bis 179° schmelzendes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Triazole oder Pyrrodiazole bezeichnet man Verbindungen, welche anzusehen sind als Pyrrol: $C^4H^4.NH$, in dem zwei CH-Gruppen durch N ersetzt sind. Je nach der Gruppierung dieser beiden N-Atome unterscheidet man zwischen *α, β-*, *α, β'*, *α-α'-* und *β, β'*-Triazolen:

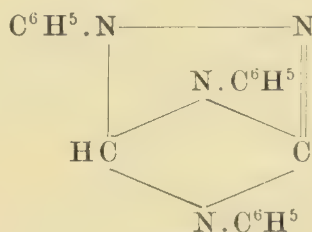


Die Triazole treten in ihren Abkömmlingen infolge Verschiebung der doppelten Bindungen und Stellungswechsel der Wasserstoffatome in tautomeren Formen auf. Von den einfachen Triazolen ist bisher nur das *α, β*- und das *β, β'*-Triazol bekannt. Das *α, β*-Triazol: $C^2H^3N^3$, durch Erhitzen der Triazolcarbonsäure dargestellt, ist eine leicht lösliche, bei 23° schmelzende und bei 208° siedende Masse. Das *β, β'*-Triazol: $C^2H^3N^3$, aus Formamid und Formhydrazid gebildet, kristallisiert in farblosen, bei 120° schmelzenden Nadeln.

Zu dem *β, β'*-Triazol bzw. -Dihydrotriazol steht das Nitron in Beziehung. Letzteres ist ein Endodihydrotriazol, d. h. ein Dihydrotriazol, in welchem die beiden Kohlenstoffatome durch ein N-, O- oder S-Atom brückenartig verbunden sind:



β, β'-Dihydrotriazol



Nitron.

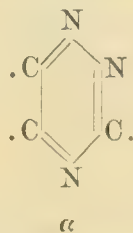
Diphenyl-Anilo-Dihydrotriazol, **Nitron**, dient infolge der Schwerlöslichkeit seines Nitrats zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure (s. I. anorg. Teil, S. 1181).

Das Nitron wird gewonnen durch zweistündiges Erhitzen von Amido-Triphenylguanidin mit der doppelten Menge Ameisensäure von 90 Proz. auf 175°. Das Reaktionsprodukt wird alsdann mit der 10fachen Menge Wasser verdünnt, das Nitron durch Ammoniak gefällt und aus Alkohol umkristallisiert.

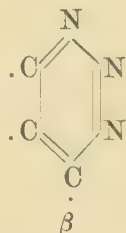
Das hierzu erforderliche Triphenyl-Amidoguanidin: $C{\lt}\begin{matrix} NH.C^6H^5 \\ =N.NH.C^6H^5 \\ NH.C^6H^5 \end{matrix}$, wird durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Carbodiphenylimid (siehe S. 1053) in siedender Benzollösung erhalten. Farblose, bei 160° schmelzende Kristalle.

Das Nitron bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 189° schmelzen. Dasselbe ist schwer löslich in Alkohol und in Äther, ziemlich leicht löslich in Chloroform, Aceton und Essigäther. Die Lösung des Nitrons in Alkohol erleidet leicht eine Zersetzung. Dasselbe trägt den Charakter einer starken Base (M. Busch).

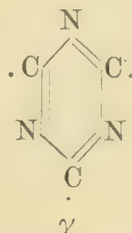
Triazine sind Verbindungen, welchen ein dreiwertiger, aus drei Atomen Kohlenstoff und drei Atomen Stickstoff bestehender Ring zugrunde liegt. Je nach der Verteilung dieser Atome innerhalb dieses Ringes unterscheidet man zwischen *α*-, *β*-, *γ*-Triazinen:



α



β



γ

Die einfachsten Triazine: $C^3N^3H^3$ sind nicht bekannt. Von dem *γ*-Triazin, Kyanidin, würden sich die Ferro- und Ferricyanide (s. S. 812) ableiten.

M. Chinolinbasen.

(Benzopyridine.)

Bei der Destillation von Cinchonin, Chinin, Strychnin und vermutlich noch von mehreren anderen Alkaloiden mit Kalihydrat entstehen eine Anzahl flüssiger, unzersetzt flüchtiger, einander sehr ähnlicher Basen, welche in ihrer Zusammensetzung der allgemeinen Formel $C^nH^{2n-11}N$ entsprechen. Diese als Chinolinbasen bezeichneten Verbindungen sind in geringer Menge im animalischen Teer, im Steinkohlenteer, sowie in anderen Produkten der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Stoffe enthalten. Die besser bekannten Glieder dieser Basenreihe sind:

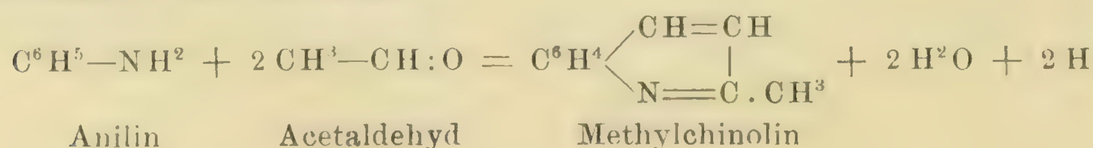
Chinolin: C^9H^7N,
Lepidine: $C^{10}H^9N$,
Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$.

Die Chinolinbasen bilden dünnflüssige, in Wasser wenig lösliche, ohne Zersetzung destillierbare Flüssigkeiten, welche sich in Alkohol und Äther leicht lösen. Mit Säuren vereinigen sie sich ohne Abspaltung von Wasser direkt zu Salzen. Letztere sind in Wasser leicht löslich und meist kristallisierbar. Mit Alkyljodiden vereinigen sie sich, entsprechend den tertiären Aminbasen (s. S. 764), direkt zu gut kristallisierenden Alkylammoniumjodiden, aus denen durch Behandlung mit feuchtem Silberoxyd leicht lösliche, den Tetraalkylammoniumhydroxyden (s. S. 764) entsprechende, ziemlich unbeständige Basen gebildet werden. Von Salpetersäure und von Chromsäure wird das Chinolin, der einfachste und beststudierte Vertreter der Chinolinbasen, ebenso wie das Pyridin, nur schwierig angegriffen. Die Homologen des Chinolins, die Alkylchinoline, werden durch Chromsäure in schwefelsaurer Lösung in Chinolincarbonsäuren, durch Überführung der Alkylgruppen in Carboxylgruppen, verwandelt. Kaliumpermanganat führt das Chinolin und die im Benzolkern alkylierten Chinolinbasen in α-, β-Pyridindicarbonsäure (s. S. 1503) über.

Von den zahlreichen synthetischen Bildungsweisen des Chinolins und seiner Derivate sind die nachstehenden die wichtigsten:

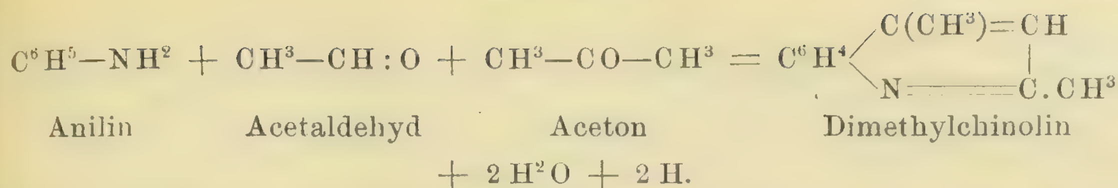
1. Durch Erhitzen von Anilin oder von anderen Amidoverbindungen des Benzols und seiner Homologen mit Glycerin und Schwefelsäure (Methode von Skraup), siehe Chinolin.

2. Durch Erhitzen von aromatischen Amidoverbindungen mit Aldehyden oder mit einem Gemisch von Aldehyden und Ketonen mit Salzsäure (Döbner, v. Miller), z. B.:



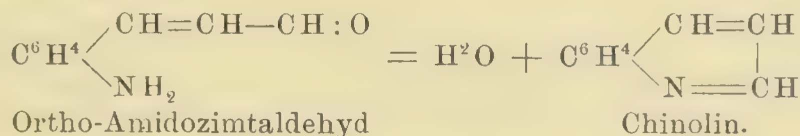
$$C^6H^5{-}NH^2 + 2\,CH^3{-}CH{:}O = C^6H^4\left\langle\begin{matrix} CH{=}CH \\ | \\ N{=}C.CH^3 \end{matrix}\right. + 2\,H^2O + 2\,H$$

Anilin Acetaldehyd Methylchinolin

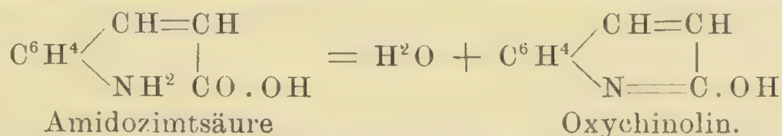

Anilin Acetaldehyd Aceton Dimethylchinolin

$+ 2 H^2O + 2 H.$

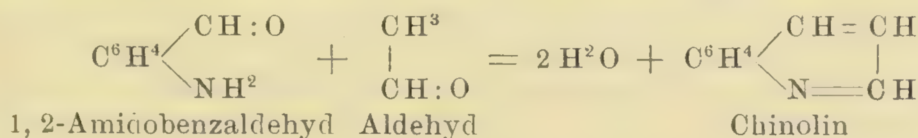
3. Aus aromatischen Orthoamidoverbindungen, welche am dritten Kohlenstoffatom der Seitenkette ein Sauerstoffatom enthalten, durch Abspaltung von Wasser (Baeyer), z. B.:

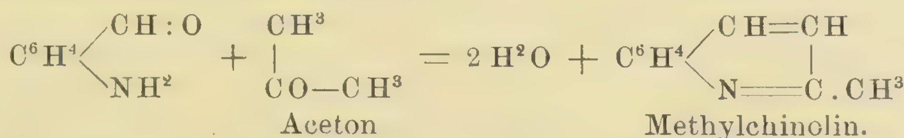

Ortho-Amidozimtaldehyd Chinolin.

4. Durch Erhitzen von Orthoamidozimtsäure mit Salzsäure (Baeyer):

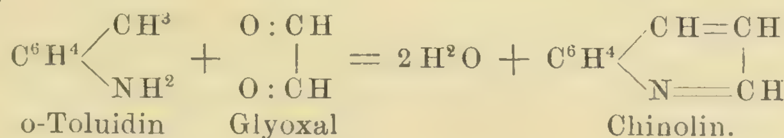

Amidozimtsäure Oxychinolin.

5. Durch Einwirkung von Natronlauge auf ein Gemisch von Orthoamidobenzaldehyd mit Aldehyden oder mit Ketonen (Friedländer), z. B.:

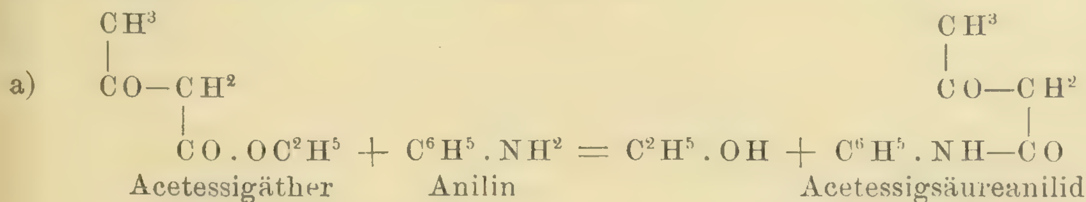

1, 2-Amidobenzaldehyd Aldehyd Chinolin

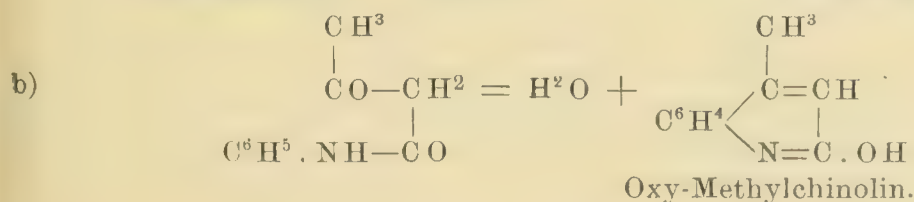

Aceton Methylchinolin.

6. Durch Kochen von Ortho-Toluidin mit Glyoxal und Natronlauge (Kulisch):


o-Toluidin Glyoxal Chinolin.

7. Durch Erhitzen von Anilin oder anderen Amidoverbindungen mit Acetessigäther auf 120 bis 150° und Zerlegen der hierbei zunächst gebildeten Anilide mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder mit Salzsäure bei 100 bis 120° (Knorr), z. B.:

a) 
Acetessigäther Anilin Acetessigsäureanilid

b) 
Oxy-Methylchinolin.

Chinolin: C^9H^7N.

Das i. J. 1842 von Gerhardt entdeckte Chinolin (Chinoilin, Chinoleïn, Leucolin) findet sich im Steinkohlenteer (A. W. Hofmann, O. Fischer u. a.)

und Braunkohlenteer (Doebner), im Tieröl (Weidel, Ciamician), im Stuppfett, einem Nebenprodukt der Destillation der Quecksilbererze in Idria (Goldschmiedt). Es wird gebildet bei der Destillation von Cinchonin, Chinin und Strychnin (Gerhardt) mit Kalihydrat; beim Leiten der Dämpfe von Allylanilin: $C^6H^5.NH.C^3H^5$, über erhitztes Bleioxyd (Königs); bei der trockenen Destillation von Acroleïnanilin: C^9H^9N; beim Erhitzen von Nitrobenzol oder von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure (Skraup), sowie durch Einwirkung von PCl^5 auf Hydrocarbostyril: $C^6H^4<{CH^2.CH^2.CO \atop NH\text{———}}$ (durch Reduktion von Orthonitrozimtsäure, s. S. 1212, mittels Zinn und Salzsäure gebildet), und Reduktion des hierbei zunächst entstehenden Dichlorchinolins mittels Jodwasserstoff (Baeyer).

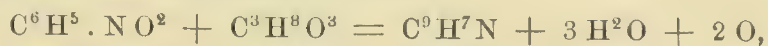
Darstellung. Zur Darstellung von Chinolin wird 1 Tl. Cinchonin mit 3 bis 4 Tln. Kalihydrat und 0,25 bis 1 Tl. Wasser zusammengeschmolzen und das innige Gemisch alsdann bei mäßiger Hitze der Destillation unterworfen. Das Destillat wird hierauf mit Salzsäure neutralisiert, die filtrierte Flüssigkeit zur Entfernung anderer flüchtiger Produkte zur Trockne verdampft, aus dem Verdampfungsrückstande durch Kalilauge das Chinolin wieder abgeschieden und, nach dem Trocknen durch Chlorcalcium, durch oft wiederholte fraktionierte Destillation gereinigt.

In reichlicherer Menge und in größerer Reinheit als aus Cinchonin wird das Chinolin aus Anilin und Nitrobenzol gewonnen. Zu diesem Zweck werden 24 g Nitrobenzol, 38 g Anilin und 120 g Glycerin in einem gegen 2 Liter fassenden Kolben mit 100 g englischer Schwefelsäure gemischt, die warm gewordene Masse geschüttelt, bis das Anilinsulfat vollständig gelöst ist und alsdann das Gemisch am Rückflußkühler auf dem Sandbade vorsichtig erhitzt. Anfangs muß die Operation überwacht werden, um die erste stürmische Reaktion, welche nach 5 bis 10 Minuten eintritt, zu regeln. Zu diesem Zweck nimmt man den Kolben dann vom Feuer ab, sobald sich die ersten Anfänge einer Dampfentwickelung zeigen. Ist die erste heftige Einwirkung vorüber und hat das intermittierend auftretende Sieden aufgehört, so wird die Mischung von neuem zum Kochen erhitzt und damit so lange fortgefahren, bis nach zwei- bis dreistündigem Erhitzen nur noch wenig unverändertes Nitrobenzol im Kühlrohr bemerkbar ist. Hierauf wird die braune Flüssigkeit mit dem mehrfachen Volum Wasser versetzt und ein Dampfstrom so lange hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Nitrobenzol vollständig verschwunden ist. Zur Abscheidung des Chinolins macht man alsdann den Destillationsrückstand mit Ätznatron stark alkalisch und destilliert die freigemachte Base mittels eines Dampfstromes, den man durch die Mischung hindurchleitet, über. Das von dem wässerigen Destillat getrennte Rohchinolin (Ausbeute 70 bis 75 Proz. vom angewendeten Nitrobenzol-Anilingemisch) ist durch geschmolzenes Ätzkali oder durch schwach geglühte Pottasche sorgfältig zu entwässern und schließlich durch wiederholte fraktionierte Destillation, wobei die bei 227 bis 228° übergehenden Anteile zu sammeln sind, zu reinigen. Die Reinigung des Rohchinolins kann auch in der Weise bewirkt werden, daß man es in der 6 fachen Menge Alkohol löst, es durch Zufügen einer berechneten Menge konzentrierter Schwefelsäure in das saure schwefelsaure Salz: C^9H^7N, H^2SO^4, überführt, letzteres nach dem Erkalten abfiltriert, mit Alkohol auswäscht und es schließlich nach dem Trocknen durch Ätzkali zerlegt (Skraup).

Um das unter obigen Bedingungen vorübergehend eintretende Schäumen des Reaktionsproduktes zu verhindern, kann man auch zunächst nur das Nitrobenzol in einem mit Rückflußkühler und Scheidetrichter versehenen

Rundkolben zum Sieden erhitzen und alsdann die auf dem Wasserbade warm gehaltene Mischung von Anilin, Glycerin und Schwefelsäure nach und nach in den Scheidetrichter tun und hieraus langsam zutropfen lassen.

Die Bildung des Chinolins aus Nitrobenzol und Anilin könnte in folgenden Gleichungen einen Ausdruck finden:



$$C^6H^5 . NO^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2O,$$



$$C^6H^5 . NH^2 + C^3H^8O^3 = C^9H^7N + 3H^2O + 2H.$$

Unter obigen Versuchsbedingungen wird jedoch wahrscheinlich zunächst das Glycerin in Acroleïn: C^3H^4O, verwandelt, welches alsdann mit dem Anilin, unter Wasserabspaltung, Acroleïnanilin: $C^3H^4:N.C^6H^5$, bildet, aus dem schließlich, unter Austritt von 2 Atomen Wasserstoff, Chinolin entsteht. Der Wasserstoff dürfte hierbei reduzierend auf das Nitrobenzol, unter Bildung von Anilin, einwirken, so daß das Nitrobenzol nur indirekt als Oxydationsmittel wirkt.

Auch durch Erhitzen von 76 g Arsensäure, 145 g konzentrierter Schwefelsäure, 155 g Glycerin und 50 g Anilin läßt sich bei Einhaltung obiger Versuchsbedingungen Chinolin gewinnen (Ausbeute 92 Proz. vom angewendeten Anilin nach C. A. Knüppel).

Das Chinolin ist ein farbloses, dünnflüssiges, stark lichtbrechendes, brennbares Liquidum von eigenartigem, charakteristischem Geruch und brennend bitterem Geschmack. Es siedet im vollständig entwässerten Zustande bei 236 bis 238°, bei Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren jedoch schon bei 227 bis 228° (unkorrig.); sein spez. Gew. beträgt bei 20° 1,0947. Das Chinolin reagiert schwach alkalisch. In einer Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther erstarrt es bei — 19,5°. Es verbindet sich leicht mit Säuren zu kristallisierbaren Salzen, aus denen es durch Ätzalkalien wieder abgeschieden wird. In Wasser löst es sich nur wenig (6 : 100), dagegen mischt es sich in allen Mengenverhältnissen mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, fetten und ätherischen Ölen. Das Chinolin ist sehr hygroskopisch; in feuchter Atmosphäre nimmt es $1^1/_2$ Mol. Wasser auf. Metallsalzlösungen werden durch Chinolin, unter Abscheidung der Hydroxyde, zersetzt. Rauchende Schwefelsäure führt es im Wasserbade im wesentlichen in Ortho-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$ (s. S. 1535), welche farblose, glänzende, in Wasser schwer lösliche Kristalle bildet, über; ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure verwandelt es in kristallisierbare Nitrochinoline: $C^9H^6N.NO^2$; Bromdampf erzeugt seidenglänzende, bei 175° schmelzende Nadeln von Tribromchinolin: $C^9H^4Br^3N$. Wird eine Lösung von Chinolin in Schwefelkohlenstoff mit einer Lösung von Brom in viel Schwefelkohlenstoff versetzt, so wird Tetrabromchinolin: $C^9H^3Br^4N$, gebildet. Farblose, bei 119° schmelzende Nadeln. Durch Oxydation mittels Kaliumpermanganat geht das Chinolin in Chinolinsäure (s. S. 1503) über. Unter dem Einfluß von Luft und Licht nimmt es allmählich eine braune Färbung an. Beim Erwärmen mit Jodamyl: $C^5H^{11}J$, liefert das Chinolin schöne Kristalle von Amylchinolinjodür: $C^9H^7N.C^5H^{11}J$. Letztere Verbindung gibt, wenn das angewendete Chinolin Methylchinolin enthielt, beim Erhitzen mit Kalihydrat einen schönen, aber nicht sehr beständigen, blauen Farbstoff: $C^{28}H^{35}N^2J$ (Nadler, Merz), das Cyaninblau oder Cyanin oder Jodcyanin oder Chinolinblau des Handels. Dasselbe kristallisiert in schön grünen, metallisch glänzenden Tafeln, welche sich in Alkohol mit prachtvoll blauer Farbe lösen. Einen ganz ähnlichen Farbstoff: $C^{30}H^{39}N^2J$, liefert auch das Lepidin (A. W. Hofmann). Ein Gemenge beider diente früher zum Blaufärben von Seide.

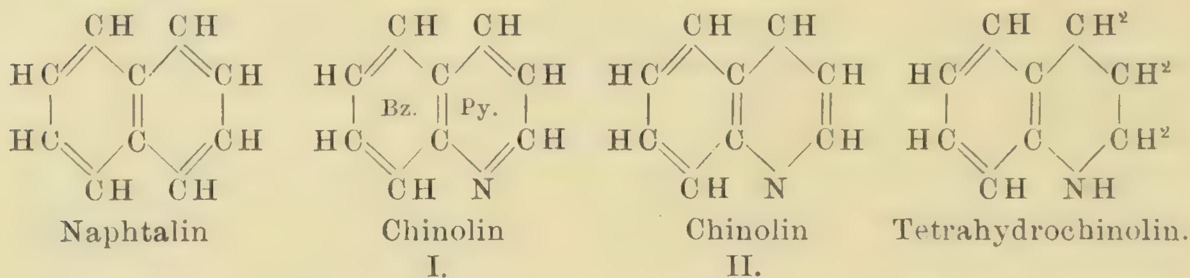
Bei der Einwirkung von Natrium auf Chinolin oder beim Leiten von Chinolin durch glühende Röhren entstehen Dichinoline: $C^9H^6N . C^9H^6N$.

Durch naszierenden Wasserstoff (Zinn und Salzsäure, oder Natriumamalgam) wird das Chinolin in Tetrahydrochinolin: $C^9H^{10}.NH$ (s. unten), übergeführt. Letztere Verbindung siedet bei 245°. Sie ist zum Unterschied von Chinolin, welches als tertiäre Base fungiert, eine sekundäre Base. Als intermediäres Reduktionsprodukt entsteht hierbei Dihydrochinolin: $C^9H^8.NH$. Farblose, bei 161° schmelzende Kristalle.

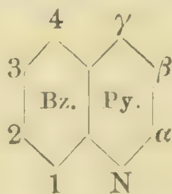
Wird Tetrahydrochinolin mit starker Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,9) und rotem Phosphor auf 230° erhitzt, so geht es in Dekahydrochinolin: $C^9H^{17}N$, über; stark alkalisch reagierende, coniinartig riechende, bei 48° schmelzende Kristalle vom Siedep. 204°.

Über das Verhalten des Chinolins, nach Zusatz von Salzsäure, gegen Reagenzien s. S. 1531.

Aus der Synthese des Chinolins aus Allylanilin und aus Hydrocarbostyril, sowie aus den anderen zahlreichen Synthesen, besonders der glatten Bildung aus Orthoamidozimtaldehyd und aus Orthoamidobenzaldehyd (siehe S. 1527), ebenso aus dem Verhalten gegen Agenzien geht hervor, daß das Chinolin einen Benzolkern enthält, in welchem 2 Atome Wasserstoff unter Bildung eines zweiten Kohlenstoffringes durch den Rest C^3H^3N ersetzt sind. Es kann das Chinolin mit großer Wahrscheinlichkeit als Naphtalin aufgefaßt werden, in welchem eine in der α-Stellung befindliche CH-Gruppe durch Stickstoff ersetzt ist:



Das Chinolin enthält somit einen Benzolkern (Bz.) und einen Pyridinkern (Py.). Einige Umsetzungen und Bildungsweisen des Chinolins machen jedoch auch obige Formel II. wahrscheinlich. Auch die Clanssche Diagonalformel und die Armstrong-Baeyersche zentrische Formel (s. S. 1025) sind sowohl für den Benzol- als auch für den Pyridinkern des Chinolins in Betracht gezogen. Ähnlich wie beim Benzol, Naphtalin und Pyridin bezeichnet man die substituierten Wasserstoffatome, die untereinander sämtlich ungleichwertig sind, mit verschiedenen Zeichen:



Die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, bezüglich deren Stellungen, werden als α-, β-, γ-Stellung oder als Py-α, Py-β, Py-γ-Stellung oder auch als Py-1, Py-2, Py-3-Stellung bezeichnet, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns, bezüglich deren Stellungen, werden dagegen als Ortho- (1), Meta- (2), Para- (3) und Ana- (4)-Stellung oder als Bz-1, Bz-2, Bz-3, Bz-4-Stellung unterschieden. Monosubstitutionsprodukte des Chinolins existieren somit in sieben Isomeren, je nachdem die Substitution in der α-, β-, γ-, Ortho-, Meta-, Para- oder Ana-Stellung stattgefunden hat.

Prüfung. Die Reinheit des Chinolins ergibt sich durch die Farbe: farblos oder blaßgelblich, den Siedepunkt: 227 bis 228° (vgl. S. 1529), das spez. Gew.: 1,093 bis 1,096 bei 15°, die Flüchtigkeit und die klare Löslichkeit in verdünnter Salzsäure (harzartige Stoffe). Mit der 40- bis 50fachen Menge Wassers geschüttelt, liefere es ein Filtrat, welches durch Chlorkalklösung nicht violett gefärbt wird: Anilin.

Es werde geschützt vor Licht aufbewahrt.

Die **Salze des Chinolins**, welche wegen ihrer antipyretischen und antiseptischen Eigenschaften vorübergehend als Ersatz des Chinins eine arzneiliche Anwendung gefunden haben, werden durch Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren dargestellt.

Das salzsaure Chinolin: C^9H^7N, HCl, ist nur schwierig kristallisierbar. Es bildet jedoch mit vielen Metallchloriden, wie z. B. den Chloriden des Antimons, Cadmiums, Goldes, Platins, schwer lösliche, kristallisierbare Doppelsalze. Das Chinolinplatinchlorid: $(C^9H^7N, HCl)^2PtCl^4 + 2H^2O$, bildet gelbe, bei 225° schmelzende, schwer lösliche Nadeln, das Chinolingoldchlorid: $C^9H^7N, HCl + AuCl^3$, gelbe, in kaltem Wasser wenig lösliche, bei 235 bis 238° schmelzende Nadeln. Das schwefelsaure Chinolin ist kristallisierbar, aber sehr zerfließlich. Das salpetersaure Chinolin: C^9H^7N, HNO^3, kristallisiert aus Alkohol in weißen, luftbeständigen Nadeln. Das rhodanwasserstoffsaure Chinolin: $C^9H^7N, CNSH + xH^2O$, durch Wechselwirkung von Chinolinhydrochlorid und Rhodankalium dargestellt, bildet farblose Kristalle.

Als **Crurin** wird eine Verbindung des Chinolinrhodanids mit Wismutrhodanid: $(C^9H^7N, CNSH)^2 + Bi(CNS)^3$, bezeichnet. Rotgelbes, bei 76° schmelzendes Pulver von scharfem Geruch, unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Antiseptikum (Edinger).

Das weinsaure Chinolin: $[3C^9H^7N + 4C^4H^6O^6]$, bildet farblose, luftbeständige, glänzende, nadelförmige Kristalle, welche leicht in Wasser und in heißem Alkohol löslich sind (Friese).

Das salicylsaure Chinolin: $C^9H^7N, C^7H^6O^3$, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches (es erfordert mehr als 100 Tle. Wasser zur Lösung) Pulver. Das dem salicylsauren Salz isomere paraoxybenzoesaure Chinolin läßt sich in gut ausgebildeten, farblosen Kristallen erhalten, die in Wasser schwer löslich sind.

Erkennung. Die wässerige Lösung der Chinolinsalze wird durch Kalilauge milchigweiß getrübt; allmählich findet eine Abscheidung von Öltröpfchen statt, die sich leicht in Äther und in Alkohol lösen. Jod-Jodkalium ruft nach J. Donath einen rotbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag (noch 1 : 25000) hervor. Phosphomolybdänsäure erzeugt in der mit Salzsäure oder Salpetersäure versetzten Chinolinsalzlösung einen gelblichweißen Niederschlag (noch 1 : 25000). Pikrinsäure liefert einen gelben (noch 1 : 17000), Ferrocyankalium einen grünlichen, Quecksilberchlorid und Quecksilbercyanid einen weißen, Kaliumquecksilberjodid einen gelblichweißen, Kaliumdichromat (vorsichtig zugesetzt) einen gelben, kristallinischen Niederschlag: $(C^9H^7N)^2 H^2Cr^2O^7$, der durch Umkristallisation aus heißem Wasser in glänzende, gelbe, bei 164 bis 167° schmelzende Nadeln verwandelt werden kann. Das aus Benzol umkristallisierte Chinolinpikrat schmilzt bei 203°.

Chinolinbetain: $C^9H^7N{<}{}^{CH^2}_{O-}{>}CO + H^2O$, bildet farblose, bei 171° schmelzende Nadeln. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von Chinolin mit Monochloressigsäure (Vongerichten).

Chinolinmethylchlorid-Chlorjod: $C^9H^7N . CH^3Cl, JCl$, **Jodolin**, ist als Antiseptikum empfohlen. Zur Darstellung desselben wird Chinolin zunächst durch Einwirkung von CH^3J in Chinolinmethyljodid: $C^9H^7N . CH^3J$, verwandelt und die Lösung desselben in verdünnter Salzsäure alsdann mit Chlorjodlösung in verdünnter Salzsäure versetzt. Hierbei scheidet sich zunächst Jod, unter Bildung von Chinolinmethylchlorid, aus. Sobald dies nicht mehr der Fall ist, sondern ein gelber Niederschlag entsteht, filtriert man und scheidet durch weiteren Zusatz von Chlorjodlösung das Jodolin ab. Gelbliches, in Wasser fast unlösliches, bei 112° schmelzendes Pulver (Kalle & Co.).

Chinolinjodoform: $3 C^9H^7N + CHJ^3$, durch Vermischen der ätherischen Lösungen von Chinolin und Jodoform und Umkristallisieren der sich nach einigen Stunden ausscheidenden Verbindung aus Äther zu erhalten, bildet große, durchsichtige, bei 65° schmelzende Nadeln, die durch Alkohol in ihre Komponenten zerfallen (Rhoussopoulos).

Chinolinchloralhydrat: $C^9H^7N + C^2HCl^3O + H^2O$, bildet dicke, bei 65° schmelzende Nadeln, die durch Alkohol zersetzt werden. Zur Darstellung läßt man ein Gemisch aus Chinolin, Chloral und Äther einige Stunden stehen, verdunstet dann die Lösung, wäscht die ausgeschiedenen Kristalle mit wenig Wasser und kristallisiert sie aus Benzol um (Rhoussopoulos).

Chinolinresorcin: $2 C^9H^7N + C^6H^6O^2$, durch Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen der Komponenten bei 100° zu erhalten, scheidet sich in glänzenden, bei 102° schmelzenden Blättchen aus, wenn die heiße alkoholische Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt wird (Hock).

Oxychinoline: $C^9H^6(OH)N$. Die Oxychinoline, welche die OH-Gruppe im Benzolkern enthalten, Chinophenole, Oxybenzchinoline, zeigen gleichzeitig den Charakter von Phenolen und von Basen. Dieselben entstehen beim Schmelzen der Chinolinsulfosäuren mit Kalihydrat oder aus den drei isomeren Amidophenolen nach der Chinolinsynthese von Skraup (s. S. 1528). Ortho-Oxybenzchinolin schmilzt bei 75°, Para-Oxybenzchinolin bei 193°, Ana-Oxybenzchinolin bei 235 bis 238°. Wenig löslich in Wasser.

Die im Pyridinkern hydroxylierten Chinoline sind schwächere Basen und Phenole als die Oxybenzchinoline. Das α-Oxychinolin, Carbostyril, entsteht bei der Reduktion der Ortho-Nitrozimtsäure mit Zinn und Salzsäure (s. S. 1527), aus Formyl-Ortho-Amidoacetophenon durch Kochen mit Natronlauge, oder beim Erwärmen von Chinolin mit Chlorkalklösung; sublimierbare, bei 198 bis 199° schmelzende Nadeln. Das γ-Oxychinolin, Kynurin, durch Erhitzen von Kynurensäure (s. unten) — Schmiedeberg, Schultzen, Kretschy — oder durch Oxydation von Cinchonin und von Cinchonidin (Skraup) mit Chromsäure dargestellt, bildet Nadeln, die 3 Mol. H^2O enthalten. Es schmilzt wasserfrei bei 201°.

Nitrochinoline: $C^9H^6(NO^2)N$. Von den Nitroderivaten des Chinolins sind nur die leicht zugänglich, welche die NO^2-Gruppe im Benzolkern enthalten. Dieselben werden erhalten durch Einwirkung von sehr konzentrierter Salpetersäure auf Chinolin oder nach der Skraupschen Chinolinsynthese, unter Anwendung von Nitroanilin. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 88 bis 89° (Ortho), 132° (Meta), 149 bis 150° (Para), 71° (Ana).

Amidochinoline: $C^9H^6(NH^2)N$, welche die NH^2-Gruppe im Benzolkern enthalten, werden durch Reduktion obiger Nitrochinoline gewonnen, wogegen die im Pyridinkern amidierten Chinoline durch Erhitzen der entsprechenden

Halogensubstitutionsprodukte mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat gebildet werden. Der basische Charakter der letzteren Amidochinoline ist stärker als der der ersteren. Farblose Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 70° (Ortho), 188° (Meta), 114° (Para, mit 2 Mol. H^2O kristallisierend), 110° (Ana), 129° (α), 154° (γ).

Von den **Chinolincarbonsäuren,** welche, ähnlich wie die Amidosäuren, gleichzeitig den Charakter von Säuren und Basen zeigen, und sich durch Ersatz eines oder mehrerer Wasserstoffatome des Chinolins durch die Gruppe CO.OH ableiten, sind zahlreiche Isomere bekannt. Säuren, welche die CO.OH-Gruppe in der α-Stellung enthalten, geben mit Eisenchlorid eine rotgelbe Farbe. Zu den Chinolincarbonsäuren gehören:

Die α-Chinolinmonocarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, Chinaldinsäure, durch Oxydation von α-Methylchinolin oder besser von dessen Kondensationsprodukt mit Formaldehyd mit Chromsäure darstellbar, bildet farblose, asbestartige Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. Sie schmilzt wasserfrei bei 156°. Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° C_4O^2 und einen roten, in Alkohol löslichen Farbstoff.

Die β-Chinolinmonocarbonsäure: $C^9H^6N—CO.OH$, durch Oxydation von β-Methylchinolin mit Chromsäure und durch Erhitzen von Acridinsäure auf 120 bis 130° entstehend, bildet kleine, tafelförmige, bei 275° schmelzende Kristalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind.

Die Cinchoninsäure: $C^9H^6N—CO.OH$ (γ-Chinolinmonocarbonsäure), welche neben anderen Säuren bei der Oxydation des Cinchonins mittels Salpetersäure (Weidel) oder Kaliumpermanganat (Skraup) gebildet wird, ist synthetisch aus Isatinsäure, Acetaldoxim und Natronlauge erhalten. Sie kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in diamantglänzenden, an der Luft verwitternden Prismen, welche schwer in Wasser und in Alkohol, gar nicht in Äther löslich sind. Bei 120° gibt sie ihr Kristallwasser ab, ohne dabei eine Zersetzung zu erleiden. Sie schmilzt bei 254°.

β-Methyl-Cinchoninsäure: $C^9H^5(CH^3)N—CO.OH$, findet sich frei in den fasciierten Pflanzen der Gattung *Syndesmon thalictroïdes;* Schmelzp. 254° (Beattie).

Von den vier im Benzolkern carboxylierten Chinolinmonocarbonsäuren: $C^9H^6N—CO.OH$, entstehen die Ortho-, Meta- und Para-Chinolinmonocarbonsäure durch Oxydation von Ortho-, Meta- und Para-Toluchinolin (aus den drei isomeren Toluidinen und Nitrotoluolen mit Glycerin und Schwefelsäure, entsprechend dem Chinolin, s. S. 1528, darstellbar), die Ortho-, Para- und Ana-Chinolinmonocarbonsäure beim Erhitzen der drei isomeren Amido- und Nitrobenzoesäuren mit Glycerin und Schwefelsäure auf 150°. Die Orthochinolinmonocarbonsäure schmilzt bei 187°, die Metasäure bei 249°, die Parasäure bei 291 bis 295° und die Anasäure über 360°.

Als eine γ-Oxychinolin-β-monocarbonsäure: $C^9H^5(OH)N—CO.OH$, ist die Kynurensäure anzusehen, die im Hundeharn bei Fleischfütterung vorkommt. Synthetisch wird dieselbe erhalten durch Kochen von Formyl-o-amidophenylpropiolsäureäther: $C^6H^4(NH.COH).C{\equiv}C—CO.OC^2H^5$, mit Natronlauge (Camps). Auch das in den Körper eingeführte Tryptophan (s. S. 1231) wird zum Teil als Kynurensäure ausgeschieden. Die Kynurensäure kristallisiert mit 1 Mol. H^2O. Sie wird bei 140° wasserfrei und schmilzt dann bei 257° (Liebig, Schmiedeberg, Schultzen, Kretschy, Ellinger). Beim Eindampfen der Kynurensäure mit Salzsäure und wenig Kaliumchlorat auf dem Wasserbade zur Trockne entsteht ein rötlicher Rückstand, der beim

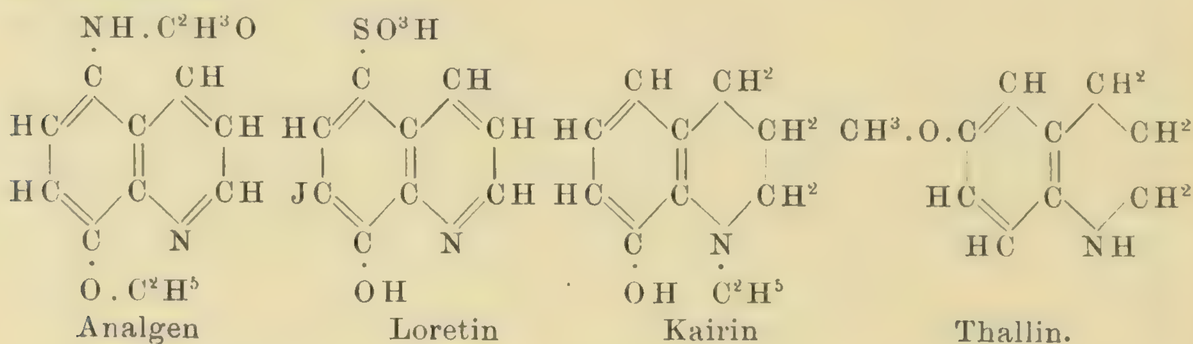
Anfeuchten mit Ammoniak sich zunächst braungrün und nach kurzer Zeit smaragdgrün färbt (Jaffé).

Über Xanthochinsäure s. Chinin.

Acridinsäure: $C^9H^5N(CO.OH)^2$ (α-, β-Chinolindicarbonsäure), entsteht durch Oxydation von Acridin (s. dort) mittels Kaliumpermanganat. Sie kristallisiert mit 2 Mol. Kristallwasser in farblosen Nadeln, die bei 120 bis 130° H^2O und CO^2 verlieren und in β-Chinolinmonocarbonsäure übergehen.

Bei der Destillation mit Atzkalk liefern die sämtlichen Chinolincarbonsäuren Chinolin.

Als Abkömmlinge des Ortho-Oxychinolins, bezüglich des Meta-Oxytetrahydrochinolins sind das Analgen, Loretin, Vioform, Chinosol, Diaphterin, Kairin, Thallin und andere arzneilich angewendete Stoffe zu betrachten:



Analgen: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^2H^3O$, Äthoxy-Acetylamidochinolin (G. N. Vis). Zur Darstellung dieses, als Antineuralgikum arzneilich empfohlenen Präparates wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (s. Kairin) durch Kochen mit NaOH (1 Mol.) und C^2H^5Br (1 Mol.) in alkoholischer Lösung zunächst in o-Äthoxychinolin: $C^9H^6N.OC^2H^5$, verwandelt, dieses durch Salpetersäure von 1,52 spez. Gew., unter Abkühlung, in Nitro-o-Äthoxychinolin: $C^9H^5(NO^2)N.OC^2H^5$, übergeführt, letzteres durch Zinn und Salzsäure zu der entsprechenden Amidoverbindung: $C^9H^5(NH^2)N.OC^2H^5$, reduziert und schließlich durch Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid acetyliert. Das Analgen bildet, aus siedendem Wasser umkristallisiert, farblose, bei 155° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser (7 : 1000), leicht löslich in Alkohol sind. In säurehaltigem Wasser löst es sich unter Salzbildung zu mehr oder minder intensiv gelbrot gefärbten Flüssigkeiten auf. Über die Konstitution des Analgen s. oben.

Das jetzt als „Analgen oder Benzanalgen" im Handel befindliche Präparat ist die der vorstehenden Acetylverbindung entsprechende Benzoylverbindung: $C^9H^5N(O.C^2H^5)NH.C^7H^5O$. Letzteres bildet weiße, geruch- und geschmacklose Kristalle, welche bei 208° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Von Säuren wird es, unter Salzbildung, zu gefärbten Flüssigkeiten gelöst.

Loretin: $C^9H^4JN(OH)SO^3H$, Jod-Oxychinolinsulfosäure (A. Claus). Zur Gewinnung dieses, als Jodoformersatz angewendeten Arzneimittels wird Ortho-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$ (siehe Kairin) durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Erhitzen mit englischer Schwefelsäure in o-Oxychinolin-ana-Sulfosäure: $C^9H^5N(OH)SO^3H$, übergeführt und letztere alsdann dadurch jodiert, daß äquivalente Mengen der Sulfosäure, Kaliumcarbonat und Jodkalium in wässeriger Lösung mit der ein Atom aktives Chlor repräsentierenden Menge Chlorkalk gekocht werden und dieses Gemisch hierauf, nach dem Erkalten, mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Salzsäure versetzt wird. Hierdurch scheidet

sich das Calciumsalz des Loretins als ein orangerotes, in Wasser fast unlösliches, kristallinisches Pulver aus, welches schließlich, nach dem Auswaschen, durch Salzsäure zerlegt wird. Das Loretin bildet ein rotgelbes, kristallinisches Pulver oder intensiv gelbe, glasglänzende Nadeln, welche wenig in Wasser, Alkohol, Äther usw. löslich sind. In heißer konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Zersetzung auf und wird beim Eingießen dieser Lösung in Wasser wieder kristallinisch abgeschieden. Loretin ist luft- und lichtbeständig. Beim Erhitzen bräunt es sich gegen 250° und wird bei 260°, unter Entwickelung von Joddämpfen, zersetzt. Über die Konstitution des Loretins s. oben.

Griserin ist ein Gemisch von Loretin mit 6 Proz. Natriumbicarbonat.

Vioform: $C^9H^4ClJN.OH$, Chlor, Jod-ortho-Oxychinolin, ist als Loretin anzusehen, in welchem die SO^3H-Gruppe durch Chlor ersetzt ist. Zur Darstellung dieser als Antiseptikum empfohlenen Verbindung wird Ortho-Oxychinolin (s. Kairin) durch Einwirkung von Chlor in das Ana-Chlorsubstitutionsprodukt verwandelt, dieses in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung mit einer äquivalenten Menge von Jod-Jodkaliumlösung digeriert. Lockeres, graugelbes, fast geruchloses, bei 170 bis 173° schmelzendes Pulver. Aus heißem Alkohol oder heißer Essigsäure kristallisiert es in gelbbraunen, bei 177 bis 178° schmelzenden Nadeln. Das Vioform ist fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Äther. In verdünnter alkoholischer Lösung ruft ein Tropfen Eisenchloridlösung eine smaragdgrüne Färbung hervor.

Chrysoform soll ein Dijoddibrom-Hexamethylentetramin: $C^6H^8J^2Br^2N^4$, sein. Gelbes, schwach nach Jod riechendes Pulver, welches in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich ist. Als Jodoformersatz empfohlen.

Kairin: $C^{11}H^{15}NO, HCl$. *A*-Kairin, salzsaures Äthyl-Oxytetrahydrochinolin. Dieses zeitweilig als Antipyretikum angewendete Chinolinderivat wird nach O. Fischer in folgender Weise dargestellt: Chinolin wird durch mehrtägiges Erwärmen mit der zehnfachen Menge rauchender Schwefelsäure im Wasserbade, oder einstündiges Erhitzen von 1 Tl. Chinolin mit $3\frac{1}{2}$ Tln. rauchender Schwefelsäure auf 170° zunächst in die kristallisierbare Ortho-(o-)-Chinolinsulfosäure: $C^9H^6N.SO^3H$, übergeführt, letztere dann durch Schmelzen mit Ätznatron in o-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, verwandelt und dieses durch Zinn und Salzsäure zu o-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^9NH.OH$, reduziert. Durch Einwirkung von Jodäthyl geht letztere Verbindung in ein Additionsprodukt mit C^2H^5J über, welches durch Natriumcarbonat unter Abspaltung von HJ, Äthyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^9H^9N(C^2H^5).OH$, liefert. Diese Verbindung, welche aus Äther oder Ligroin in farblosen, bei 76° schmelzenden Blättchen kristallisiert, ist eine einsäurige Base, die durch direkte Addition mit Säuren kristallisierbare Salze liefert. Über die Konstitution derselben s. oben.

Das salzsaure Salz obiger Base, das eigentliche Kairin, wird erhalten durch Lösen derselben in verdünnter Salzsäure oder durch Versetzen dieser Lösung mit starker Salzsäure, worin das Hydrochlorid schwer löslich ist.

Eigenschaften. Das Kairin bildet farblose, rhombische Prismen oder ein weißes, kristallinisches, geruchloses Pulver, welches sich leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol löst. Die wässerige Lösung besitzt salzigen und zugleich kühlenden Geschmack. Beim Aufbewahren nimmt dieselbe eine bräunliche Farbe an. Durch Natriumcarbonat wird die wässerige Lösung getrübt, infolge einer Ausscheidung der freien Base. Kali- und Natronlauge wirken ähnlich, jedoch löst sich die ausgeschiedene Base in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auf.

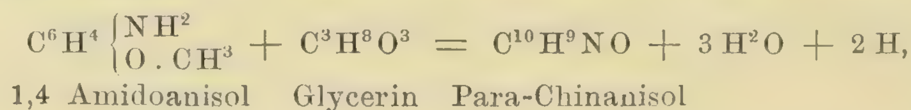
Die wässerige Lösung des Kairins wird durch wenig Eisenchloridlösung vorübergehend violett, durch etwas mehr Eisenchloridlösung dunkel braunrot gefärbt. Rauchende Salpetersäure färbt die Kairinlösung blutrot. Kaliumdichromatlösung ruft in verdünnter wässeriger Kairinlösung zunächst eine dunkle Färbung hervor, die sich jedoch schon nach kurzer Zeit als ein schwer löslicher, dunkelvioletter Farbstoff abscheidet, der sich in Alkohol mit blauvioletter Farbe löst.

Prüfung. Die Reinheit des Kairins ergibt sich durch die weiße Farbe, die kristallisierte oder wenigstens kristallinische Beschaffenheit, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol mit neutraler oder doch nur schwach saurer Reaktion und durch die Flüchtigkeit. In konzentrierter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung.

Als **Kairin-M, Kairolin,** wird das salzsaure Methyl-Oxytetrahydrochinolin: $C^{10}H^{13}NO$, HCl oder $C^9H^9(CH^3)N.OH$, HCl, bezeichnet. Dasselbe wird entsprechend dem Kairin-A, unter Anwendung von CH^3J, dargestellt. Es ähnelt in seinen Eigenschaften dem Kairin-A.

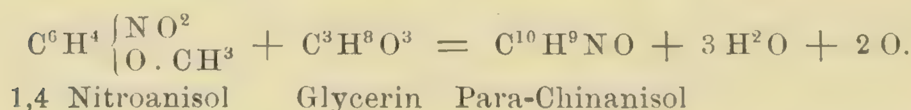
Thallin: $C^9H^9(O.CH^3)NH$. Para-Methoxytetrahydrochinolin, Tetrahydroparachinanisol. Das Sulfat obiger Base wird wegen seiner antipyretischen, antiseptischen und gärungshemmenden Eigenschaften arzneilich angewendet (Skraup).

Zur Darstellung des Thallins wird ein Gemenge von Para-Nitroanisol (s. S. 1079) und Para-Amidoanisol (s. S. 1082), ähnlich wie bei der Darstellung des Chinolins, s. S. 1528, mit Glycerin und Schwefelsäure längere Zeit auf 140 bis 155° erhitzt:



$$C^6H^4\begin{cases}NH^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3\,H^2O + 2\,H,$$

1,4 Amidoanisol Glycerin Para-Chinanisol



$$C^6H^4\begin{cases}NO^2\\O.CH^3\end{cases} + C^3H^8O^3 = C^{10}H^9NO + 3\,H^2O + 2\,O.$$

1,4 Nitroanisol Glycerin Para-Chinanisol

Das hierbei gebildete Para-Chinanisol wird durch Natronlauge und darauf folgende Destillation als ölige Flüssigkeit abgeschieden und hierauf durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure zu Tetrahydro-Parachinanisol: $C^{10}H^{13}NO$, reduziert. Letztere Base, das freie Thallin, bildet, aus Petroleumäther umkristallisiert, farblose, rhombische Oktaeder, die bei 42° schmelzen. Die Kristalle zeigen cumarinartigen Geruch. Sie besitzen neutrale Reaktion, lösen sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther und verbinden sich mit Säuren zu kristallisierbaren Salzen. Die Konstitution des Thallins wird durch die auf S. 1534 angegebene Formel illustriert.

Thallinsulfat: $(C^{10}H^{13}NO)^2H^2SO^4 + 2\,H^2O$. *Thallinum sulfuricum.* Zur Darstellung des Thallinsulfats wird reines Thallin in der vierfachen Menge warmen Wassers gelöst und die Lösung mit einer berechneten Menge Schwefelsäure versetzt. Die beim Erkalten sich ausscheidenden Kristalle werden direkt gesammelt und getrocknet oder aus Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften. Das Thallinsulfat scheidet sich aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln aus. Das käufliche Sulfat bildet ein weißes, kristallinisches, schwach cumarinartig riechendes Pulver von säuerlich-salzigem und zugleich schwach bitterem, etwas gewürzigem Geschmack. Über Schwefelsäure und bei 100° verliert das Thallinsulfat sein Kristallwasser. Es löst sich in etwa 7 Tln. Wasser und in 100 Tln. Alkohol von 90 Proz. mit saurer Reaktion. In Äther und in Chloroform ist es nur wenig löslich. Die wässe-

rige Lösung nimmt beim Aufbewahren eine braune Farbe an. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Thallinsulfatlösung eine intensiv grüne Färbung hervor — daher der Name Thallin, von θάλλος abgeleitet —, die nach 24 Stunden in Rot übergeht. Bei Gegenwart von Schwefelsäure ist die Grünfärbung beständiger. Rauchende Salpetersäure ruft in der wässerigen Lösung, jedoch erst nach dem Erwärmen, eine tief rote Färbung hervor. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Thallinsulfat ohne Färbung auf, auf Zusatz von etwas Salpetersäure nimmt die Lösung jedoch sofort eine tief rote Färbung an. Chlorwasser ruft in der wässerigen Lösung eine weiße Trübung und gleichzeitig eine grüne Färbung hervor; Ammoniak führt letztere Färbung in Blaßrötlich über.

Prüfung. Die Reinheit des Thallinsulfats ergibt sich durch die weiße Farbe, die kristallinische Beschaffenheit, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und die vollständige Flüchtigkeit. In konzentrierter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung. Es werde vor Licht geschützt aufbewahrt.

Thallinhydrochlorid: $C^{10}H^{13}NO, HCl$, bildet feine, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer lösliche Nadeln. Thallintartrat: $C^{10}H^{13}NO, C^{4}H^{6}O^{6}$, ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in 10 Tln. Wasser, kaum in Alkohol löst. Thallintannat bildet ein gelbbraunes, amorphes Pulver, welches kaum in Wasser, wohl aber in Alkohol löslich ist.

Chinosol wird von F. Fritzsche & Co. ein Gemisch aus schwefelsaurem Ortho-Oxychinolin und Kaliumsulfat genannt und als Antiseptikum empfohlen. Dasselbe soll durch 10- bis 12stündiges Kochen von Ortho-Oxychinolin (2 Mol.) mit Kaliumpyrosulfat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung erhalten werden. Das Chinosol ist ein kristallinisches, schwefelgelbes Pulver, welches in Wasser leicht löslich ist. Alkohol entzieht dem Präparate das Oxychinolinsulfat. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung schwarzgrün gefärbt, Sodalösung scheidet daraus Oxychinolin kristallinisch aus. Das Chinosol wird durch den Harn als schwer lösliche Oxychinolin-Glycuronsäure: $C^{15}H^{15}NO^{7}$, sezerniert.

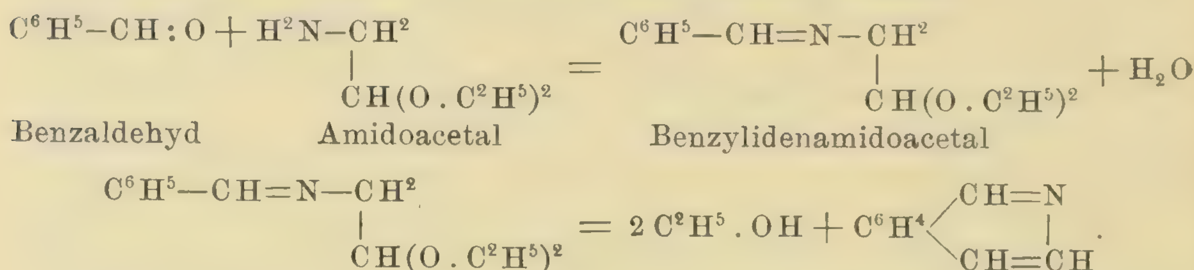
Argentol soll das Silbersalz (?) des Chinosols, Chinosolsilber, sein. Gelbliches, in Wasser schwer lösliches, fast geruchloses Pulver, 31,7 Proz. Silber enthaltend.

Diaphterin oder Oxychinaseptol soll eine Verbindung sein von 1 Mol. Ortho-Oxychinolin (s. Kairin) mit 1 Mol. orthophenolsulfosaurem Ortho-Oxychinolin: $C^{6}H^{4}(OH)SO^{3}H \,.\, C^{9}H^{6}(OH)N + C^{9}H^{6}(OH)N$. Dasselbe bildet gelbe, durchsichtige, bei 85° schmelzende Säulen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. In starkem Alkohol ist es schwer löslich. Beim Erhitzen über 200° spaltet es sich in Oxychinolin und Phenol. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt; auf Zusatz von Salzsäure geht die Färbung in Gelb über. Sodalösung scheidet aus der wässerigen Lösung Oxychinolin aus. Antiseptikum (Emmerich).

Thermifugin soll das Natriumsalz einer Methyl-Oxytetrahydrochinolincarbonsäure: $C^{9}H^{8}N(CH^{3})(OH)CO.ONa$, sein. Fast farblose, in Wasser leicht lösliche Kristalle, deren Lösung sich rasch bräunt (Nencki).

Das **Isochinolin:** $C^{9}H^{7}N$ oder $C^{6}H^{4}<\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=N \end{matrix}$, zu welchem verschiedene Alkaloide, wie z. B. Hydrastin, Narcotin, Berberin, Papaverin, in naher Beziehung stehen, findet sich ebenfalls im Steinkohlenteer (Hoogewerff, van Dorp). Synthetisch kann es aus Homophtalsäureimid: $\begin{matrix} C^{6}H^{4}.CO \\ CH^{2}.CO \end{matrix}>NH$ (durch Destillation von isouvitinsaurem Ammonium, s. S. 1164,

darstellbar), durch Erhitzen mit Zinkstaub (Le Blanc), oder durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid auf 150 bis 170° und Behandeln des hierbei zunächst gebildeten Dichlorisochinolins: $C^9H^5Cl^2N$, mit HJ und Phosphor bei 200° gewonnen werden (Gabriel). Isochinolin wird ferner erhalten beim Erhitzen von Zimtaldoxim: $C^6H^5-CH=CH-CH:N.OH$ (Schmelzp. 138°), mit P^2O^5 im Wasserbade (Bamberger, Goldschmidt), sowie durch Eintropfen eines Gemisches von 1 Tl. Benzylidenamidoacetal: $C^6H^5-CH=N-CH^2-CH(O.C^2H^5)^2$, und 2 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in 3 Tle. Schwefelsäure, die auf 160° erwärmt ist (Pomeranz). Nach dem Erkalten ist das Reaktionsprodukt mit Wasser zu verdünnen, der abgespaltene Benzaldehyd abzudestillieren, hierauf die Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch zu machen und das Isochinolin mit Wasserdämpfen überzutreiben (Ausbeute 50 Proz. der theoretischen Menge). Das hierzu erforderliche Benzylidenamidoacetal entsteht, unter Wasserabspaltung, beim Vermischen von Benzaldehyd und Amidoacetal (s. S. 350) in äquivalenten Mengen:



Das Isochinolin bildet eine feste, bei 23 bis 24° schmelzende und bei 236 bis 237° siedende Masse. In seinem Verhalten ähnelt es dem Chinolin. Das Isochinolinpikrat schmilzt bei 222 bis 223°. Kaliumpermanganat führt das Isochinolin in Phtalsäure (durch Zerstörung des Pyridinkerns) und in β-, γ-Pyridincarbonsäure, Cinchomeronsäure (durch Zerstörung des Benzolkerns) über. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht das Isochinolin in Tetrahydroisochinolin: $C^9H^{10}.NH$, über; farblose, bei 232 bis 233° siedende Flüssigkeit.

Durch Einwirkung von Benzotrichlorid: $C^6H^5.CCl^3$, auf ein Gemisch gleicher Moleküle α-Methylchinolin und Isochinolin, bei Gegenwart von $ZnCl^2$, entsteht ein schön roter Farbstoff, das Chinolinrot: $C^{26}H^{19}ClN^2$ (A. W. Hofmann).

α-Oxy-γ-Isochinolincarbonsäure: $C^9H^5(OH)N-CO.OH$, findet sich als Methyl- und Äthyläther in den fasziierten Pflanzen der Familie *Syndesmon thalictroides;* Schmelzp. 319,5° (Beattie).

Lepidine oder Methylchinoline: $C^9H^6(CH^3)N$, sind in sieben Isomeren bekannt:

1. α-Methylchinolin, Chinaldin, findet sich im Steinkohlenteer (Jacobsen, Reimer). Künstlich wird es durch Kondensation von Ortho-Amidobenzaldehyd mit Aceton (s. S. 1527), sowie durch Einwirkung von Anilin auf Acetaldehyd (s. S. 1526) erhalten. Zur Darstellung erwärmt man ein Gemenge von 1 Tl. Anilin, $1^1/_2$ Tln. Paraldehyd und 2 Thln. roher Salzsäure mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade und destilliert dann das Produkt mit Natronlauge. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit, die bei 246 bis 247° siedet. Mit Säuren verbindet es sich zu kristallisierbaren Salzen. Die wässerige Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid rot gefärbt. Durch Zinn und Salzsäure wird es zu Tetrahydromethylchinolin: $C^6H^4=C^3H^5(CH^3).NH$, welches bei 247 bis 248° siedet, reduziert. Durch Chromsäure wird das Methylchinolin zu α-Chinolincarbonsäure: $C^9H^6N-CO.OH$ (s. S. 1533), durch Kaliumpermanganat zu Orthoamidobenzoesäure, Oxal-

säure und Acetyl-Orthoamidobenzoesäure: $C^6H^4\begin{cases}NH.C^2H^3O\\CO.OH\end{cases}$, oxydiert; farblose, bei 185° schmelzende Nadeln.

Durch Erhitzen von 2 Tln. Chinaldin, 1 Tl. Phtalsäureanhydrid und 1 Tl. $ZnCl^2$ auf 200° entsteht ein schön gelber Farbstoff, das Chinolingelb oder Chinophtalon: $C^{18}H^{11}NO^2$. Das Chinolingelb des Handels, welches Wolle und Seide schön gelb färbt, ist das Natriumsalz der Sulfosäure dieses Farbstoffes (Jacobsen, Reimer).

2. β-Methylchinolin (aus Anilin und Propionaldehyd, s. S. 1526) siedet bei 250°; 3. γ-Methylchinolin, Lepidin, findet sich im Steinkohlenteer und in den Destillationsprodukten des Cinchonins mit KOH (Williams, Hoogewerff, van Dorp). Es siedet bei 255°.

Die weiteren vier isomeren Methylchinoline, welche die CH^3-Gruppe im Benzolkern enthalten und daher auch als Methylbenzchinoline bezeichnet werden, bilden sich, entsprechend dem Chinolin, durch Erhitzen der drei isomeren Toluidine und Nitrotoluole mit Glycerin und Schwefelsäure: Toluchinoline —. Die Orthoverbindung siedet bei 247 bis 248°, die Metaverbindung bei 250°, die Paraverbindung bei 257 bis 258° und die Anaverbindung bei 250 bis 252°.

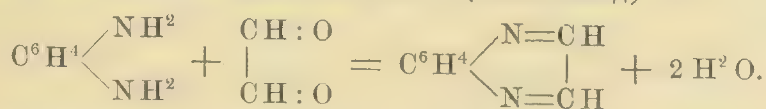
Cryptidine: $C^{11}H^{11}N$, existieren der Theorie nach in sehr zahlreichen Isomeren, die sich zum Teil als Äthylchinoline, zum Teil als Dimethylchinoline charakterisieren. Die im Steinkohlenteer vorkommenden und bei der Destillation von Cinchonin mit KOH sich bildenden, gegen 270° siedenden Cryptidine sind bisher nur sehr wenig bekannt.

Basen der Formel $C^{12}H^{13}N$ und $C^{13}H^{15}N$ sind ebenfalls nach den auf S. 1526 u. f. angegebenen synthetischen Methoden dargestellt worden.

α-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Zimtaldehyd mit Anilin und Salzsäure auf 200° darstellbar, bildet Nadeln, die bei 84° schmelzen. β-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Kondensation von 1,2-Amidobenzaldehyd mit Phenylacetaldehyd durch Natronlauge zu erhalten, ist ein in der Kälte erstarrendes Öl. γ-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, scheint zu den Chinaalkaloiden in Beziehung zu stehen; kristallinische Flocken oder Nadeln vom Schmelzp. 61 bis 62°. Para-Phenylchinolin: $C^9H^6(C^6H^5)N$, durch Erhitzen von Para-Amidodiphenyl, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure darstellbar, bildet rhombische, bei 110° schmelzende Tafeln.

Naphtochinoline: $C^{13}H^9N$, entstehen durch Erhitzen von α- und β-Naphtylamin mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure. α-Naphtochinolin schmilzt bei 50°, β-Naphtochinolin bei 90°. Phenanthroline: $C^{12}H^8N^2$, werden durch Erhitzen von m- und p-Diamidobenzol mit Glycerin und Schwefelsäure gebildet; Anthrachinolin: $C^{17}H^{11}N$, wird durch Erhitzen von Amidoanthracen, Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erzeugt.

Chinoxaline nennt man Abkömmlinge des Chinoxalins, einer Verbindung, die durch Einwirkung von Ortho-Diamidobenzol auf Glyoxal in wässeriger Lösung bei 50 bis 60° gebildet wird (Hinsberg):



$$C^6H^4\begin{matrix}\diagup NH^2\\ \diagdown NH^2\end{matrix} + \begin{matrix}CH:O\\|\\CH:O\end{matrix} = C^6H^4\begin{matrix}\diagup N{=}CH\\ \quad |\\ \diagdown N{=}CH\end{matrix} + 2\,H^2O.$$

Die sauerstofffreien Chinoxaline sind schwache, einsäurige Basen von chinolin- und piperidinartigem Geruch, die in Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Gegen Oxydationsmittel sind die Chinoxaline beständig; durch Reduktion gehen sie in Di- bzw. Tetrahydrochinoxaline über.

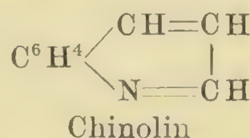
Chinoxalin: $C^8H^6N^2$, Chinazin, ist eine weiße, bei 27° schmelzende, bei 229° siedende Kristallmasse.

Diphenyl-Chinoxalin: $C^6H^4 . N^2(C.C^6H^5)^2$, entsteht beim Erhitzen von Ortho-Diamidobenzol mit Benzil (s. S. 1129). Farblose, bei 127° schmelzende Nadeln.

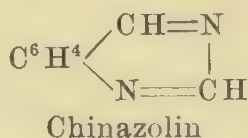
Oxy-Chlor-Diphenyl-Chinoxalin: $C^6H^2\begin{cases}Cl\\OH\end{cases}:N^2(C.C^6H^5)^2$, **Luteol.** Zur Darstellung dieser als Indikator in der Alkalimetrie verwendbaren Verbindung kocht man Äthoxy-Phenylendiamin: $C^6H^3(O.C^2H^5)(NH^2)^2$ — aus Nitro-Phenacetin (s. S. 1083) durch Reduktion erhältlich — in alkoholischer Lösung mit Benzil und erhitzt dann das hierbei gebildete Äthoxy-Diphenyl-Chinoxalin mit PCl^5 auf 80°. Hierdurch entsteht Chlor-, Äthoxy-Diphenyl-Chinoxalin, welches schließlich durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° in Luteol verwandelt wird.

Das Luteol kristallisiert aus Alkohol in feinen, bei 246° schmelzenden, sublimierbaren, gelblichen Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol sind. Ätzalkalien und Alkalicarbonate färben das Luteol intensiv gelb. Als Indikatorflüssigkeit verwendet man eine Lösung von 1 g Luteol in 300 ccm Alkohol (3 bis 5 Tropfen) — Autenrieth —.

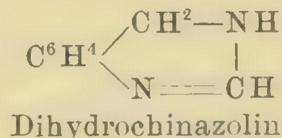
Chinazoline und **Dihydrochinazoline** leiten sich von den nachstehenden, dem Chinolin verwandten Verbindungen



Chinolin

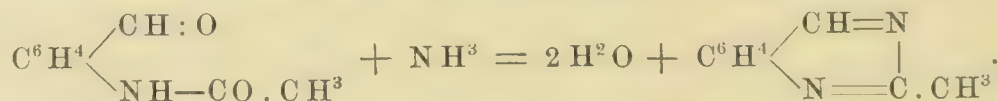


Chinazolin

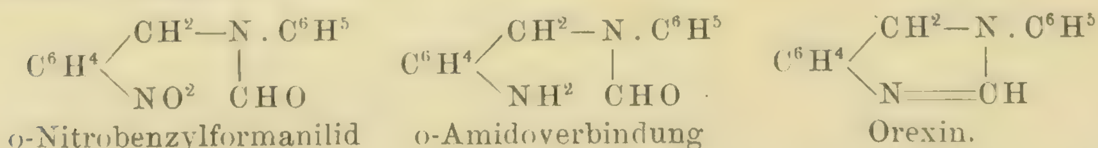


Dihydrochinazolin

ab. Die Chinazoline sind beständige, ohne Zersetzung destillierende tertiäre Basen, welche durch Reduktion (Natrium in alkoholischer Lösung) in Dihydrochinazoline übergehen. Das Chinazolin selbst ist ein gelbes Öl. Das α-Methyl-Chinazolin ist eine gelbe, bei 35° schmelzende, bei 238° siedende Masse. Dasselbe entsteht beim Erhitzen von Acetyl-Orthoamidobenzaldehyd mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (Bischler, Lang):



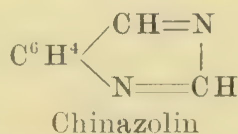
Orexinhydrochlorid: $C^{14}H^{12}N^2, HCl + 2H^2O$, Phenyldihydrochinazolinhydrochlorid, ist als Stomachikum arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben läßt man zunächst Natrium auf eine Lösung von Formanilid: $C^6H^5.NH.CHO$ (s. S. 1050), in Benzol einwirken und führt alsdann das hierbei gebildete Natriumformanilid: $C^6H^5.NNa.CHO$, durch Einwirkung von Ortho-Nitrobenzylchlorid: $C^6H^4(NO^2)—CH^2Cl$, in Ortho-Nitrobenzylformanilid über. Wird letzteres hierauf mit Zinn und Salzsäure reduziert, so verwandelt es sich intermediär in Ortho-Amidobenzylformanilid, welches jedoch, unter Abspaltung von Wasser, direkt in Phenyldihydrochinazolin (Orexin) übergeht:



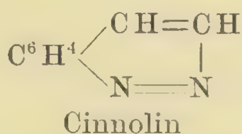
Das bei der Reduktion zunächst gebildete Zinndoppelsalz wird durch H^2S zerlegt und die Lösung alsdann zur Kristallisation eingedampft.

Das Orexinhydrochlorid bildet kleine, farblose, bei 80° schmelzende Nadeln, die sich in 13 bis 15 Tln. Wasser zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit lösen. Bei der Aufbewahrung im Exsiccator verliert das Salz sein Kristallwasser; wasserfrei schmilzt es alsdann bei 221°. Das Salz zeigt einen bitteren und zugleich scharfen Geschmack (Paal, Busch).

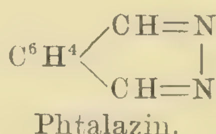
Isomer mit den Abkömmlingen des Chinazolins sind die Derivate des Cinnolins und Phtalazins:



Chinazolin



Cinnolin

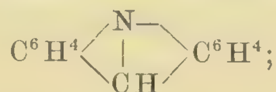


Phtalazin.

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Cinnoline dient die Diazoverbindung der aus Zimtsäuredibromid (s. S. 1212) erhältlichen Phenylpropiolsäure: $C^6H^5—C{\equiv}C—CO.OH$. Das Cinnolin: $C^8H^6N^2$, ist eine starke, giftig wirkende, bei 39° schmelzende Base (Busch, Rast).

Das Phtalazin: $C^8H^6N^2$, entsteht beim Erhitzen von Ortho-Phtalsäurealdehyd [1]) mit Hydrazin. Farblose, bei 90,5° schmelzende Nadeln von basischem Charakter (Gabriel).

Acridine sind Derivate des Acridins: $C^{13}H^9N$, oder



die Acridine entstehen durch Erhitzen von Diphenylamin: $(C^6H^5)^2NH$, mit Fettsäuren, bei Gegenwart von Chlorzink (Bernthsen), z. B.:

$$(C^6H^5)^2NH + H—CO.OH = (C^6H^4)^2N—CH + 2\,H^2O.$$

Die Acridine sind schwache Basen, die durch Reduktion in Dihydroacridine, die keine basischen Eigenschaften mehr zeigen, übergehen.

Acridin: $C^{13}H^9N$, findet sich im Steinkohlenteer (Graebe, Caro) und kann aus den bei 320 bis 360° siedenden Anteilen durch Schwefelsäure extrahiert werden. Farblose, stechend riechende, bei 110° schmelzende, sublimierbare Blättchen. Die Lösungen des Acridins zeigen blaue Fluoreszenz.



N. Alkaloide (Pflanzenbasen).

Als Alkaloide bezeichnet man eine große Anzahl stickstoffhaltiger, meist durch starke physiologische Wirkungen ausgezeichneter, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender, basischer Verbindungen. Im tierischen Organismus ist bisher nur ganz vereinzelt das Vorkommen von Alkaloiden beobachtet (s. Salamandrin). Die Mehrzahl der Alkaloide enthält als Elementarbestandteile, außer Stickstoff, noch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff; nur sehr wenige sind sauerstofffrei.

Vorkommen. Die Pflanzenfamilien, in denen bis jetzt Alkaloide in beträchtlicher Menge aufgefunden worden sind, gehören mit wenigen

---

[1]) Die drei isomeren Phtalsäurealdehyde: $C^6H^4(CH:O)^2$, entstehen aus den Tetrachlorxylolen: $C^6H^4(CHCl^2)^2$, in einer ähnlichen Weise, wie der Benzaldehyd aus Benzalchlorid (s. S. 1127). 1,2 Phtalaldehyd schmilzt bei 52°, 1,3 Phtalaldehyd bei 89°, 1,4 Phtalaldehyd bei 114°.

Ausnahmen zu den dicotyledonischen Gewächsen. Von den Monocotyledonen hat fast nur die Familie der Colchicaceen, von den Cryptogamen haben nur einige Pilz- und Lycopodiumarten einen etwas größeren Gehalt an Alkaloiden aufzuweisen. Die Mehrzahl der Pflanzenfamilien scheint frei von Alkaloiden zu sein, bzw. scheint dieselben nur in Spuren zu enthalten. Besonders reich an Alkaloiden sind z. B.: die Familien der Papaveraceen, der Cinchonaceen, der Strychnaceen, der Apocyneen, der Solaneen, der Berberideen usw. In der Regel beträgt jedoch auch hier der Alkaloidgehalt nur wenige Prozente der betreffenden Pflanzenteile, während derselbe in vielen anderen Fällen kaum $^1/_{10}$ Proz. und noch weniger erreicht. Den größten Gehalt an Alkaloiden besitzen die Chinarinden (s. dort). Die Kultur, die klimatischen und die Bodenverhältnisse, das Alter und das Entwickelungsstadium der Pflanze sind häufig von Einfluß auf den Alkaloidgehalt derselben. Das Vorkommen der Pflanzenbasen scheint im engen Zusammenhange zu stehen mit dem Charakter und der Organisation der betreffenden Pflanzenfamilien. In den meisten Fällen sind in den verschiedenen Pflanzenfamilien, soweit sie überhaupt Alkaloide in isolierbarer Menge enthalten, verschiedenartige Pflanzenbasen enthalten; nur selten kommt eine Base in mehreren Pflanzenfamilien gleichzeitig vor (z. B. Berberin). Am reichlichsten finden sich die Alkaloide in den Wurzeln, den Früchten und Samen der betreffenden Pflanzen, bei baumartigen Gewächsen jedoch auch häufig in der Rinde derselben vor. In den einzelnen Pflanzenteilen sind sie im allgemeinen nicht frei vorhanden, sondern gebunden an Säuren, in Form von Salzen. Eine Ausnahme hiervon machen die Basen der Angosturarinde, das Hydrastin und einige andere Alkaloide von schwach basischem Charakter.

Über die Entstehung der Alkaloide in dem Organismus der Pflanze lassen sich zurzeit nur Vermutungen aussprechen. Jedenfalls kann die Bildungsweise keine einheitliche, d. h. für alle Pflanzen in gleicher Weise in Betracht kommende sein, vielmehr muß es sich dabei um sehr heterogene, von der chemischen Natur der betreffenden Basen abhängige Prozesse handeln. Schon der Umstand, daß die Alkaloide nach ihren Spaltungsprodukten und nach ihrem Gesamtverhalten als Derivate sehr verschiedenartiger Grundsubstanzen anzusprechen sind, macht dies von vornherein mehr als wahrscheinlich. Dagegen ist es zurzeit noch zweifelhaft und experimentell unbewiesen, ob die Pflanzenbasen einem synthetischen Aufbau aus einfachen anorganischen oder organischen Verbindungen ihre Entstehung verdanken, oder ob es sich bei deren Bildung um einen synthetischen Abbau hochmolekularer, stickstoffhaltiger Stoffe handelt, oder ob endlich bald der eine, bald der andere, oder erst der eine und dann der andere dieser Vorgänge, je nach dem chemischen Charakter der in Frage kommenden Alkaloide, bei der Bildung derselben in Betracht kommt.

Auf die organischen Säuren, welche häufig in typischer Weise gemeinsam mit den Alkaloiden, zum Teil salzartig damit verbunden, in den betreffenden Pflanzen vorkommen, wie Mekonsäure, Chinasäure, Sabadillsäure, Chelidonsäure, Citronensäure, Äpfelsäure usw., dürfte die Entstehung der Pflanzenbasen kaum zurückzuführen sein, obschon dieselben unter dem Einfluß von

Ammoniak unter geeigneten Bedingungen cyklische, stickstoffhaltige Verbindungen liefern. Eher könnten die im pflanzlichen Organismus vorkommenden komplexen Stickstoffverbindungen, die Eiweißstoffe und das Chlorophyll, für die Bildung der Alkaloide, wenigstens für einen Teil derselben, in Betracht kommen, Stoffe, welche nach ihrer chemischen Natur die Möglichkeit bieten, Alkaloide als Abfall- oder als Ausscheidungsprodukte zu liefern, und zwar infolge eines durch die Respiration und durch den Stoffwechsel bedingten Zerfalles.

Sehr auffällig ist es ferner, daß das Auftreten bestimmter Alkaloide im allgemeinen an ganz bestimmte Pflanzenfamilien, ja nicht selten an ganz bestimmte Arten derselben geknüpft ist. Finden wir doch das Morphin und die überwiegende Mehrzahl der Opiumbasen nur in dem Milchsaft von *Papaver somniferum*, während andere, dem *Papaver somniferum* sehr nahestehende Mohnarten von diesen Alkaloiden nichts enthalten. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Strychnin und Brucin, deren Vorkommen nur an die Familie der Strychnaceen, und auch hier nur an gewisse Arten, geknüpft ist.

So enthalten die Samen von *Strychnos nux vomica* im Mittel 2,5 Proz. Alkaloid, etwa zu gleichen Teilen aus Strychnin und Brucin bestehend, *Str. ligustrina* produziert dagegen nur Brucin, während in *Str. potatorum*, *Str. spinosa* und anderen Strychnosarten weder Strychnin noch Brucin nachweisbar ist.

Worauf es beruht, daß Pflanzen ein und derselben Familie, bei denen man doch gleiche oder doch mindestens sehr ähnliche Wachstums- und Assimilationsvorgänge vermuten sollte, sich in der Produktion von Alkaloiden so durchaus verschieden verhalten, wissen wir nicht und werden es wohl auch nie in Erfahrung bringen.

Bezüglich der Bedeutung der Alkaloide für die Pflanze standen sich bis vor kurzem zwei Ansichten gegenüber, eine ältere, besonders von Heckel und Schlagdenhaufen vertretene, und eine neuere, namentlich von Clautriau begründete. Während nach der ersteren die Alkaloide bei der Keimung und Entwickelung der jungen Pflanze verbraucht werden, dieselben somit der Pflanze gewissermaßen als Nährstoff dienen sollen, werden die Pflanzenbasen nach der letzteren als Abfall- oder als Ausscheidungsstoffe, die für das Wachstum der Pflanze an sich wertlos sind, betrachtet. Von diesen beiden Anschauungen dürfte nur die letztere den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen.

Abgesehen davon, daß die Heckelsche Ansicht nur für die Samenalkaloide in Betracht kommt, dieselbe dagegen nicht den Zweck der großen Alkaloidmengen, die sich in den Rinden (bei der Chinarinde 10 bis 12 Proz.), sowie in den Wurzeln und Blättern vorfinden, erklärt, kann jene Annahme auch nicht für die Samen zutreffend sein. Bei den Samen von *Datura stramonium*, von *Conium maculatum* und anderen Pflanzen sitzt das Alkaloid lediglich in der Samenschale, so daß der Embryo vollständig frei davon ist. Clautriau und später Feldhaus konnten daher zeigen, daß die von der Samenschale befreiten Samen Pflanzen lieferten, die sich in ihrem Charakter und Alkaloidgehalt nicht von den aus den giftigen Samen gezogenen unterschieden.

Feldhaus konnte weiter zeigen, daß bei der Keimung im Erdboden der überwiegend größte Teil des Alkaloids der Daturasamen durch die Bodenfeuchtigkeit entfernt wird, so daß sich um die Samen eine schützende, giftige Hülle bildet. Weiter konnte dargetan werden, daß die Keimlinge giftiger Daturasamen zunächst vollständig alkaloidfrei sind und erst in einem ge-

wissen Entwickelungsstadium alkaloidhaltig werden. Von einer Bedeutung des Alkaloids für das Wachstum bzw. für die Assimilation der Pflanze kann somit nicht die Rede sein.

Es ist dies von vornherein auch sehr unwahrscheinlich, wenn man erwägt, daß der einzelne Daturasamen im günstigsten Falle nur $^1/_{100}$ mg Hyoscyamin enthält. Das ist eine so winzige Menge, die wohl für die Entwickelung einer nahezu meterhohen Pflanze von vornherein keine Rolle spielen kann.

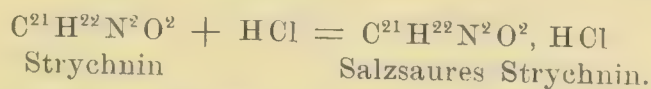
Nach diesen Beobachtungen dürften die Alkaloide nur als Abfallstoffe des pflanzlichen Stoffwechsels anzusehen sein, die von der Pflanze an geeigneten Stellen aufgespeichert werden, um ihr als Schutzstoffe gegen den Eingriff von Insekten und von anderen Tieren zu dienen. Der Umstand, daß diese Ablagerungen in größerem Umfange, besonders in den peripheren Teilen, wie in der Samenschale, in den äußeren Teilen der Wurzel, in der Rinde und in den Blättern erfolgt, dürfte hierfür als Bestätigung zu betrachten sein.

Darstellung. Die Gewinnungsweise der Alkaloide ist je nach den chemischen und physikalischen Eigenschaften derselben eine verschiedene. Die flüchtigen Pflanzenbasen werden gewöhnlich in der Weise dargestellt, daß man die genügend zerkleinerten Vegetabilien nach Zusatz von Ätznatronlösung oder von Kalkmilch mit Wasserdämpfen der Destillation unterwirft und alsdann aus dem wässerigen Destillat die im freien Zustande befindlichen Basen in geeigneter Weise (s. Coniin) zur Abscheidung bringt. Die nicht flüchtigen oder doch nur sehr schwer flüchtigen Pflanzenbasen werden im allgemeinen den betreffenden Pflanzenteilen durch Extraktion mit angesäuertem Wasser oder Alkohol entzogen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Auszügen scheidet man, nach vorhergegangener Konzentration, bisweilen auch nach vorheriger Ausfällung der von Alkohol befreiten Auszüge mit Bleiacetat und darauffolgender Entbleiung der Filtrate durch H^2S oder verdünnte Schwefelsäure, die Basen durch Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien, oder durch Ätzkalk oder gebrannte Magnesia ab und reinigt die hierdurch entstehenden Niederschläge, welche die freien Basen infolge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser enthalten, durch Umkristallisieren aus Alkohol, Äther, Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln. Für die wenigen in Wasser leicht löslichen, nicht flüchtigen Alkaloide kann die Schwerlöslichkeit gewisser Salze oder Doppelsalze derselben — Fällung der Lösungen durch Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium usw. — mit Erfolg zur Abscheidung benutzt werden. Die Details der Darstellungsmethoden werden später bei den einzelnen Alkaloiden erörtert werden, da häufig der verschiedenartige Charakter derselben gewisse, erst durch besondere Versuche zu ermittelnde Modifikationen in der Reindarstellung bedingt.

Eigenschaften. Die sauerstofffreien, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehenden Alkaloide bilden in ihren Hauptvertretern bei gewöhnlicher Temperatur wasserhelle, unzersetzt destillierbare Flüssigkeiten, welche meist einen intensiven, charakteristischen Geruch besitzen (z. B. Coniin, Nicotin). Bei der Berührung mit der Luft nehmen sie infolge einer teilweisen Oxydation allmählich eine gelbe bis braunschwarze Färbung an. Sauerstofffreie, kristallisierbare Alkaloide sind bisher nur wenige, das Wrightin, das Calycanthin, das Isocalycanthin und das Aribin, näher bekannt geworden.

Die *sauerstoffhaltigen* Pflanzenbasen sind bei gewöhnlicher Temperatur feste, meist gut kristallisierbare, geruchlose Stoffe. Beim Erhitzen erleiden sie größtenteils eine Zersetzung; nur wenige davon (z. B. Cytisin, Coffeïn und Theobromin) lassen sich in etwas beträchtlicherer Menge unzersetzt verflüchtigen. In Wasser sind die Alkaloide im freien Zustande, mit wenigen Ausnahmen (z. B. Colchicin, Cytisin, Physostigmin, Curarin), schwer löslich. Alkohol löst sie ohne Ausnahme, wogegen Äther manche Alkaloide (z. B. Morphin) gar nicht oder doch nur in sehr geringer Menge zu lösen vermag. Chloroform, Amylalkohol, Essigäther und Benzol, weniger Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, lösen sie in reichlicher Menge auf. Die Lösungen der Alkaloide reagieren gegen Lackmuslösung (Phenolphtaleïn wird meist nicht gerötet) stärker oder schwächer alkalisch und besitzen meist einen intensiv bitteren Geschmack. Mit wenigen Ausnahmen (z. B. Berberin, Harmalin, Piperin) sind die Alkaloide als freie Basen ungefärbt. In einzelnen Fällen sind die freien Basen ungefärbt, ihre Salze dagegen intensiv gelb oder rot gefärbt (z. B. Chelerythrin, Sanguinarin). Die Lösung der großen Mehrzahl der Alkaloide lenkt, zum Unterschied von den künstlich dargestellten Basen (Amin-, Pyridin- und Chinolinbasen), welche sämtlich optisch inaktiv sind, die Schwingungsebene des polarisierten Lichtes stärker oder schwächer, bald nach rechts, bald nach links, ab.

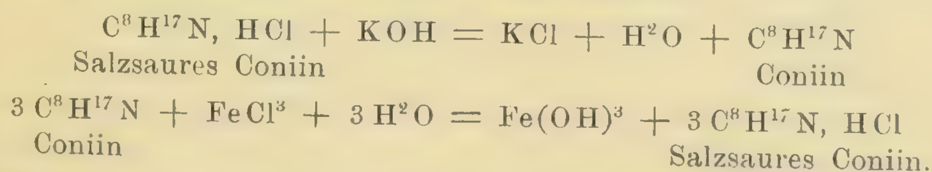
Mit Säuren verbinden sich die Alkaloide, ähnlich wie das Ammoniak und die Aminbasen, ohne Abspaltung von Wasser, direkt zu Salzen, z. B.:



$$C^{21}H^{22}N^{2}O^{2} + HCl = C^{21}H^{22}N^{2}O^{2}, HCl$$

Strychnin — Salzsaures Strychnin.

Die basischen Eigenschaften der Alkaloide sind schwächer als die der ätzenden und kohlensauren Alkalien, des Ammoniaks, der ätzenden alkalischen Erden und des Magnesiumhydroxyds, dagegen häufig stärker als die der Hydroxyde der Schwermetalle. Erstere Verbindungen vermögen daher die Alkaloidsalze unter Abscheidung der freien Basen zu zerlegen, während letztere in ihren Salzlösungen durch Alkaloidlösung meist als Hydroxyde abgeschieden werden, z. B.:



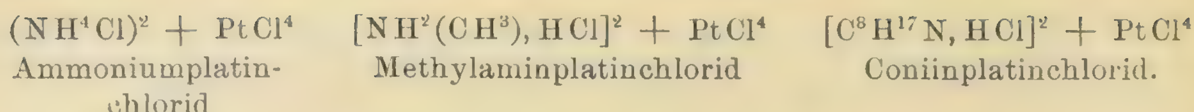
$$C^{8}H^{17}N, HCl + KOH = KCl + H^{2}O + C^{8}H^{17}N$$

Salzsaures Coniin — Coniin

$$3\,C^{8}H^{17}N + FeCl^{3} + 3\,H^{2}O = Fe(OH)^{3} + 3\,C^{8}H^{17}N, HCl$$

Coniin — Salzsaures Coniin.

Die Salze der Alkaloide sind zum Unterschied von den freien Basen meist in Wasser leicht löslich, in Benzol, Äther, Chloroform und Amylalkohol dagegen schwer oder unlöslich. Alkohol vermag die Mehrzahl der Alkaloidsalze, namentlich in der Wärme, zu lösen. Mit Platin- und Goldchlorid vereinigen sich die salzsauren Salze der Alkaloide zu schwer löslichen, meist gut kristallisierenden Doppelverbindungen, welche sich in ihrer Zusammensetzung den entsprechenden Verbindungen des Ammoniaks und der Aminbasen zur Seite stellen, z. B.:



$(NH^4Cl)^2 + PtCl^4$ Ammoniumplatinchlorid | $[NH^2(CH^3), HCl]^2 + PtCl^4$ Methylaminplatinchlorid | $[C^8H^{17}N, HCl]^2 + PtCl^4$ Coniinplatinchlorid.

Auch mit den Chloriden und Jodiden des Quecksilbers, Wismuts, Zinks und Cadmiums vereinigen sich die Alkaloide zu schwer löslichen, mehr oder minder charakteristischen Doppelsalzen. Ähnliches gilt von der Gerbsäure, der Phosphomolybdänsäure, der Phosphowolframsäure und der Pikrinsäure, welche beinahe alle Alkaloide, und zwar noch in den verdünntesten Lösungen, in Gestalt von Salzen, die in Wasser und verdünnten Säuren nahezu unlöslich sind, abscheiden. Die Lösungen obiger Agenzien werden daher mit Vorteil zur Erkennung und zum qualitativen Nachweis der Pflanzenbasen überhaupt verwendet — allgemeine Alkaloidreagenzien — (s. S. 1555).

Konzentrierte Schwefelsäure färbt verschiedene Alkaloide in intensiver und charakteristischer Weise. Ähnliche Farbenerscheinungen werden auch durch Schwefelsäure hervorgerufen, welche zuvor mit einer geringen Menge Salpetersäure, Ammoniummolybdat, Ammoniumvanadat, sowie mit Formaldehyd versetzt war. Über die chemische Ursache dieser oft sehr schönen und für die einzelnen Pflanzenbasen charakteristischen Färbungen ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Das gleiche gilt von den Farbenerscheinungen, welche kalte konzentrierte Salpetersäure bei einigen Alkaloiden hervorruft. Nur in verhältnismäßig seltenen Fällen ist es bisher gelungen, durch Einwirkung von Salpetersäure auf Alkaloide Nitroprodukte (z. B. vom Strychnin, Brucin, Codeïn, Harmalin) oder gut charakterisierte Oxydationsprodukte (z. B. vom Chinin, Cinchonin, Berberin) zu erhalten. Meist entstehen hierbei nur dunkel gefärbte, harzartige, schwer zu trennende und zu kennzeichnende Produkte.

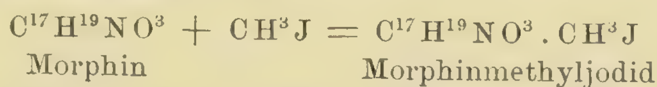
Konzentrierte Salzsäure bewirkt in der Wärme bisweilen eine Abspaltung von Wasser (z. B. bei Morphin und Codeïn), bisweilen zerlegt sie auch die Alkaloide durch hydrolytische Spaltung in einfachere, kohlenstoffärmere Basen und in stickstofffreie Verbindungen (Säuren) (z. B. Atropin, Hyoscyamin, Cocain). Ähnliche hydrolytische Spaltungen werden bei einigen Alkaloiden auch durch Kochen derselben mit verdünnter Ätzkalilösung oder mit ätzenden alkalischen Erden herbeigeführt (z. B. Veratrin, Piperin, Cocain, Atropin).

Bei der trockenen Destillation mit Kalihydrat werden die Alkaloide in tief greifender Weise zersetzt. Der in denselben enthaltene Stickstoff entweicht hierbei in Gestalt von Ammoniak, Methylamin und bisweilen auch von Trimethylamin; nicht selten treten hierbei auch Pyrrol, Pyrrolidin, sowie Pyridin- und Chinolinbasen unter den Zersetzungsprodukten auf.

Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat oder mittels Chromsäure werden aus mehreren Alkaloiden Pyridincarbonsäuren (s. dort) erhalten. Chlor erzeugt neben harzartigen Zersetzungsprodukten bisweilen auch gut charakterisierte Substitutionsprodukte. Glatter ver-

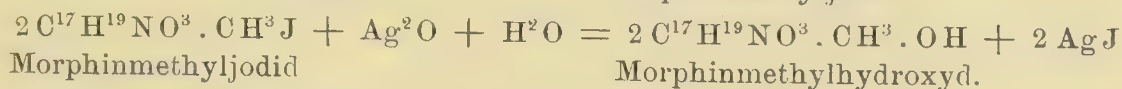
läuft die Bildung von Substitutionsprodukten bei der Einwirkung von Brom. Jod vereinigt sich mit der Mehrzahl der Alkaloide oder deren Jodiden zu schwer löslichen, braunschwarz gefärbten, meist gut kristallisierenden Additionsprodukten, den sogenannten Perjodiden. Ähnlich verhält sich bisweilen auch das Brom: Bildung von Perbromiden —. Chlorjodlösung scheidet aus Alkaloidsalzlösungen gelb gefärbte Chlorjodadditionsprodukte ab, die durch Ammoniak eine schwarze Färbung annehmen.

Gegen Alkyljodide verhalten sich die Alkaloide ebenso wie die Aminbasen (s. S. 764 u. f.), indem sie in der überwiegenden Mehrzahl, entsprechend den tertiären Basen, damit zunächst Additionsprodukte liefern, die ihrerseits dann durch feuchtes Silberoxyd in Ammoniumbasen übergeführt werden, z. B.:



$$C^{17}H^{19}NO^{3} + CH^{3}J = C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}J$$

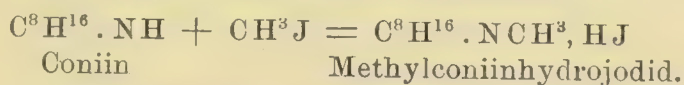
Morphin — Morphinmethyljodid



$$2\,C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}J + Ag^{2}O + H^{2}O = 2\,C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}.OH + 2\,AgJ$$

Morphinmethyljodid — Morphinmethylhydroxyd.

Coniin, Conhydrin, Carpain, Cytisin, Laurotetanin, Ephedrin Pseudoephedrin und Guvacin, welche den Charakter von sekundären Basen tragen, liefern dementsprechend bei der Einwirkung von Jodalkyl zunächst Hydrojodide tertiärer Basen, z. B.:

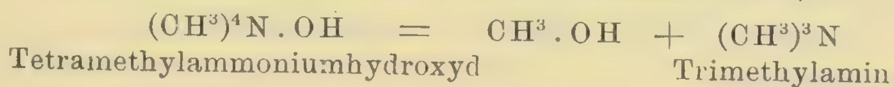


$$C^{8}H^{16}.NH + CH^{3}J = C^{8}H^{16}.NCH^{3}, HJ$$

Coniin — Methylconiinhydrojodid.

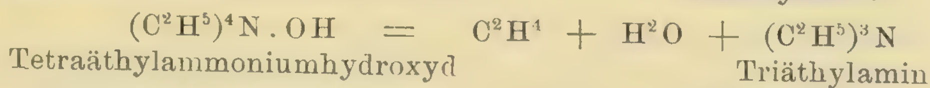
Durch Einwirkung von salpetriger Säure werden diese Alkaloide, ebenso wie die sekundären Basen (s. S. 764), in Nitrosoverbindungen verwandelt.

Die Alkaloidammoniumbasen zeigen beim Erhitzen ein etwas abweichendes Verhalten von den Alkylammoniumbasen. Während letztere durch trockene Destillation unter Abspaltung des Alkylhydroxyds in tertiäre Basen zurückverwandelt werden, gehen erstere häufig unter Abgabe von Wasser und Aufspaltung des Kohlenstoffringes in alkylierte, den Charakter tertiärer Basen tragende Alkaloide über, z. B.:



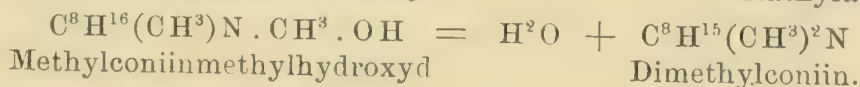
$$(CH^{3})^{4}N.OH = CH^{3}.OH + (CH^{3})^{3}N$$

Tetramethylammoniumhydroxyd — Trimethylamin



$$(C^{2}H^{5})^{4}N.OH = C^{2}H^{4} + H^{2}O + (C^{2}H^{5})^{3}N$$

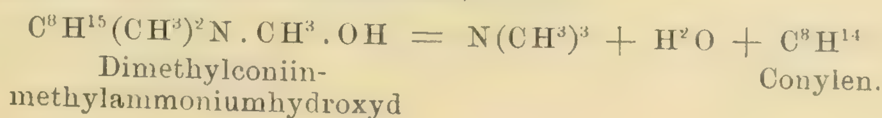
Tetraäthylammoniumhydroxyd — Triäthylamin



$$C^{8}H^{16}(CH^{3})N.CH^{3}.OH = H^{2}O + C^{8}H^{15}(CH^{3})^{2}N$$

Methylconiinmethylhydroxyd — Dimethylconiin.

Wird das in obiger Weise alkylierte Alkaloid durch Jodalkyl und darauf folgende Einwirkung von feuchtem Silberoxyd von neuem in eine Ammoniumbase verwandelt und diese dann abermals der trockenen Destillation unterworfen, so resultiert meist eine stickstofffreie Verbindung, Wasser und eine Aminbase, z. B.:



$$C^{8}H^{15}(CH^{3})^{2}N.CH^{3}.OH = N(CH^{3})^{3} + H^{2}O + C^{8}H^{14}$$

Dimethylconiinmethylammoniumhydroxyd — Conylen.

Auf diese Weise — Hofmannsche Reaktion — ist z. B. Methylpiperidin: $C^5H^{10}(CH^3)N$, in Piperylen: C^5H^8, Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, in ein Phenanthrenderivat: $C^{15}H^{10}O^2$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, in Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, übergeführt worden, und dürfte diese Reaktion auch bei anderen Alkaloiden zu stickstofffreien, einfacher konstituierten Verbindungen führen, welche ihrerseits geeignet sind, über die chemische Natur der betreffenden Alkaloide selbst Aufschluß zu geben.

Schwefelwasserstoff führt einige Alkaloide in leicht zersetzbare Polysulfhydrate (z. B. Strychnin, Brucin, Berberin) über.

Konstitution. Unsere Kenntnisse der Konstitution der Alkaloide sind bis jetzt zum Teil noch sehr lückenhafter Natur, da von der Mehrzahl der Pflanzenbasen nur wenig mehr als die Elementarzusammensetzung, und auch diese keineswegs immer mit Sicherheit bekannt ist. Aus ihrem gesamten chemischen Verhalten geht jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit hervor, daß ein kleiner Teil derselben direkt den Aminbasen zur Seite zu stellen ist (Basen der Cholin- und Betaingruppe), ein anderer, bei weitem größerer Teil davon zu den Pyridin-, Chinolin- und Isochinolinbasen in naher Beziehung steht. Die letztere Art von Alkaloiden, welche sich als Derivate des Pyridins oder Chinolins bzw. Isochinolins namentlich durch ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel kennzeichnen, scheint, wenigstens soweit unsere heutigen Kenntnisse reichen, sogar die Mehrzahl der Pflanzenbasen zu bilden. Es würde jedoch vorläufig verfehlt sein, alle Alkaloide schlechtweg als Pyridin- und Chinolinderivate zu definieren, da auch Pflanzenbasen bekannt sind, die weder einen Pyridin-, noch einen Chinolinkern enthalten, z. B. das Morphin und andere Papaveraceenbasen, sowie die Purinbasen.

Aus dem Verhalten gegen Alkyljodide geht, wie schon erwähnt hervor, daß die Mehrzahl der wichtigeren Pflanzenbasen den Charakter tertiärer Basen (s. S. 764) tragen, daß sich der Alkaloidstickstoff somit meist in tertiärer Bindung: $N\equiv$, befindet. Nur Coniin, Conhydrin, Carpain, Ephedrin, Pseudoephedrin, Guvacin, Laurotetanin und Cytisin sind bis jetzt als sekundäre, die Gruppe $=NH$ enthaltende Monamine erkannt worden.

Nicht selten ist das Wasserstoffatom der Imidgruppe: NH, in den Alkaloiden durch CH^3 ersetzt, so daß dieselben hierdurch den Charakter tertiärer Basen erhalten (z. B. Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, Cocain). Alkaloide, welche die primäre Amidgruppe: $—NH^2$, enthalten, sind bisher in der Natur noch nicht beobachtet, obschon Pflanzenbasen bekannt sind, die die Gruppe $—NH.CH^3$ enthalten (Ephedrin, Pseudoephedrin). Dagegen tragen einige naturelle alkaloidartige Verbindungen den Charakter von Ammoniumbasen (Berberin, Muscarin usw.).

Der Kohlenstoff befindet sich in der großen Mehrzahl der Alkaloide, zumeist in Verbindung mit dem Stickstoff, in ringförmiger

Bindung, als Pyrrol-, Pyrrolidin-, Pyridin-, Chinolin-, Isochinolin-, Phenanthren-, Purinkern usw.

Die Bindungsform, in welcher der Sauerstoff in den Alkaloiden auftritt, ist eine sehr verschiedene. Häufig enthalten die Alkaloide Hydroxylgruppen: OH, sowohl von alkoholischem (Codeïn, Ephedrin), als auch von phenolartigem (Morphin, Cupreïn) Charakter. In vielen Fällen ist jedoch das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch CH^3 ersetzt (Codeïn, Thebain, Colchicin, Chinin), in anderen Fällen ist die OH-Gruppe durch den Eintritt eines Säureradikals verestert (Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, Cocain). Morphin, Codeïn, Thebain, Scopolamin enthalten ein Sauerstoffatom in äther- bzw. brückenartiger Bindung: $\gtrless C—O—C \lessgtr$; bei anderen Alkaloiden ist der Sauerstoff als Oxymethylengruppe: $—O—CH^2—O—$, in das Molekül eingefügt (Narcotin, Narceïn, Hydrastin).

Carboxylgruppen: —CO.OH, scheinen als solche in den Alkaloiden selten vorzukommen (Arecaidin); da, wo sich dieselben finden, sind sie gewöhnlich verestert (als $—CO.OCH^3$ im Cocain, Colchicin), oder in betainartiger Bindung (Stachhydrin, Trigonellin), oder in lactonartiger Bindung (Narceïn, Narcotin, Hydrastin) vorhanden.

Die Ketongruppe: CO, findet sich nur vereinzelt (Guvacin, Pseudopelletierin), die Aldehydgruppe: CH:O, gar nicht in den Alkaloiden.

Zur Kennzeichnung der Verbindungsform, in welcher der Sauerstoff dem Molekül der Alkaloide eingefügt ist, dienen im allgemeinen die auf S. 67 u. f. angegebenen Methoden. Der Charakter des Stickstoffatoms bzw. die Bindungsweise desselben pflegt durch das Verhalten des betreffenden Alkaloids gegen Jodmethyl und gegen salpetrige Säure (s. oben) ermittelt zu werden.

Um einen weiteren Einblick in die Konstitution der Alkaloide zu gewinnen, bedient man sich der Hofmannschen Reaktion (s. oben), der Oxydation mit Chromsäure oder mit Kaliumpermanganat in saurer und in alkalischer Lösung, der hydrolytischen Spaltung durch Kochen mit Salzsäure oder mit Barytwasser, des Verhaltens bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung, seltener der Destillation mit Kalihydrat oder mit Zinkstaub.

Die Synthese der Alkaloide ist bereits in so beträchtlichem Umfange gelungen, daß hierdurch nicht allein die Ausführbarkeit derartiger Synthesen an sich einwandsfrei bewiesen, sondern auch die Möglichkeit gegeben ist, weitere Synthesen dieser, nach Theorie und Praxis gleich wichtigen Pflanzenstoffe in absehbarer Zeit zu realisieren. Auch die lange angestrebte Lösung des Problems der Synthese der beiden wichtigsten Alkaloide, des Chinins und des Morphins, dürfte nur noch eine Frage der Zeit sein, nachdem durch die zahlreichen, mit bewunderns-wertem Scharfsinn durchgeführten Arbeiten von Koenigs, Skraup, Rabe, Vongerichten, Knorr, Pschorr u. a. die Konstitution dieser Basen wohl sichergestellt ist.

Nicht minder wichtig als die Alkaloidsynthese selbst sind die hierdurch erschlossenen Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung und die hierdurch für die Praxis gegebene Anregung zur Darstellung ähnlich konstituierter und ähnlich wirkender neuerer Arzneimittel.

Anwendung. Die Alkaloide finden teilweise wegen ihrer starken physiologischen Wirkung, besonders in Gestalt ihrer Salze, ausgedehnte arzneiliche Anwendnng. Auch die Wirksamkeit zahlreicher, als Arzneimittel angewendeter Pflanzenteile und Pflanzenextrakte ist auf einen Alkaloidgehalt derselben zurückzuführen.

Nachweis der Alkaloide in toxikologischen Fällen.

Die Auffindung und Charakterisierung der Alkaloide bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen gehört zu den schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Obschon die Mehrzahl der Alkaloide sich im reinen Zustande durch höchst empfindliche und charakteristische Reaktionen auszeichnet, so ist ihr Nachweis und ihre Erkennung im nicht ganz reinen Zustande doch häufig sehr schwierig, da oft sehr geringe Beimengungen fremder Stoffe die Einzelreaktionen verwischen und infolgedessen dieselben leicht trügerisch gestalten. Bei dem Nachweis der Alkaloide in toxikologischen Fällen ist daher die Isolierung des fraglichen Giftes in Substanz, und zwar in möglichster Reinheit, für den Gerichtschemiker ein unerläßliches Erfordernis. Eine derartige Abscheidung der Alkaloide aus Speisen und Kontentis oder anderen vegetabilischen und animalischen Untersuchungsobjekten ist eine überaus schwierige Aufgabe, da es sich hierbei gewöhnlich nur um Isolierung höchst geringer Mengen von Giften handelt. Dieselbe wird noch erschwert durch den häufigen Mangel scharfer und leicht ausführbarer Trennungsmethoden, sowie durch die verhältnismäßig geringe Beständigkeit, welche ein Teil der Pflanzenbasen bei der Behandlung mit chemischen Agenzien zeigt. Die bei der Auffindung der Alkaloide zu überwindenden Schwierigkeiten werden noch bedenklich durch den Umstand erhöht, daß bei der Fäulnis der Leichenteile, vermutlich durch Zersetzung der Eiweißstoffe, Basen gebildet werden — die Ptomaine oder Leichenalkaloide —, welche in ihrem chemischen, ja sogar auch zum Teil in dem physiologischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit einigen Alkaloiden zeigen und so leicht zu Täuschungen nicht nur Veranlassung geben können, sondern bereits mehrfach Veranlassung gegeben haben. In Berücksichtigung der zahlreichen Schwierigkeiten, mit denen die Ausmittelung der Alkaloide verknüpft ist, sollte dieselbe in toxikologischen Fällen nur von solchen Apothekern oder Chemikern übernommen werden, welche durch reichliche Übung sich in den Besitz der nötigen Erfahrungen auf diesem schwierigen Gebiet der analytischen Chemie gesetzt haben. Die Lösung dieser schwierigen Aufgabe wird allerdings bisweilen durch den Umstand erleichtert, daß bei Alkaloidvergiftungen durch die Art des Todes oder durch die Reste des betreffenden Giftes Anhaltspunkte oder wenigstens Fingerzeige für die Natur der giftigen Substanz geliefert werden. In den meisten Fällen wird es sich daher nur um die Auffindung eines bestimmten Alkaloids und nicht um eine Prüfung auf alle wichtigeren Pflanzenbasen handeln.

Ist zwischen der Vergiftung und dem eingetretenen Tode nicht allzuviel Zeit verstrichen, so sind in erster Linie der Magen und sein Inhalt als Untersuchungsobjekte ins Auge zu fassen. Liegt ein etwas längerer Zwischen-

raum zwischen Intoxikation und Tod, so ist bei vielen Alkaloiden auch der Darm, das Blut, bisweilen auch die Leber, die Niere, die Milz und der Harn zur Untersuchung mit zu verwenden. Ist das Untersuchungsobjekt bereits in starke Fäulnis übergegangen, so kann die Mehrzahl der Alkaloide, ihrer leichten Zersetzbarkeit wegen, kaum noch nachgewiesen werden. Einige Pflanzenbasen, wie z. B. das Strychnin, zeichnen sich allerdings durch große Beständigkeit aus.

Das gewöhnlich zur Ausmittelung von Alkaloiden zur Anwendung kommende Verfahren beruht darauf, daß die Salze der Pflanzenbasen, namentlich bei Gegenwart von freier Säure, in Wasser leicht löslich sind und diesen Lösungen, mit sehr wenigen Ausnahmen, durch Schütteln mit Äther, Chloroform, Amylalkohol, Benzol usw. nicht entzogen werden, während durch letztere Lösungsmittel Fette, Farbstoffe und andere die Alkaloidsalzlösungen verunreinigende Stoffe aufgenommen werden. Setzt man aber die Alkaloide durch Zusatz von Natronhydrat oder Natriumcarbonat aus ihren Salzen in Freiheit und schüttelt die betreffenden Flüssigkeiten alsdann von neuem mit jenen Lösungsmitteln, so werden sie von letzteren aufgenommen und bleiben beim Verdunsten dieser Auszüge in größerer oder geringerer Reinheit zurück. Sollte die aufzusuchende Pflanzenbase hierbei noch nicht in genügender Reinheit zurückbleiben, so läßt sich dieselbe dadurch weiter reinigen, daß man den Verdunstungsrückstand in säurehaltigem Wasser löst, dieser Lösung nach der Filtration durch Ausschütteln mit Äther usw. die Verunreinigungen entzieht und alsdann aus derselben, nachdem sie alkalisch gemacht ist, durch erneutes Ausschütteln mit Äther usw. das Alkaloid extrahiert. Auf den angegebenen Prinzipien basieren die Ausmittelungsverfahren von Stas, von Erdmann und v. Uslar, von Dragendorff, von Otto usw.

Das von J. und R. Otto modifizierte und verbesserte Verfahren von Stas, welches bei sorgfältiger Handhabung stets befriedigende Resultate liefert, wird in folgender Weise angewendet: Das sorgfältig zerkleinerte Untersuchungsobjekt wird mit der doppelten Menge starken Alkohols übergossen und nach dem Zusatz von Weinsäure bis zur entschieden sauren Reaktion einige Zeit bei mäßiger Wärme digeriert; wird die Gegenwart von Physostigmin vermutet, so ist die Digestion bei gewöhnlicher Temperatur und bei Abschluß von Licht vorzunehmen. Nach dem Erkalten wird der Auszug filtriert, der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen und von neuem in gleicher Weise mit weinsäurehaltigem Alkohol extrahiert. Die vereinigten filtrierten Auszüge werden hierauf bei sehr mäßiger Wärme (30 bis 40°), auf ein kleines Volum verdunstet, der Rückstand durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert und alsdann zur Extraktkonsistenz (anfänglich bei 30 bis 40°, schließlich über Schwefelsäure) eingedampft. Den hierbei verbleibenden Rückstand vermischt man allmählich mit so viel absolutem Alkohol, daß durch weiteren Zusatz keine neue Abscheidung mehr erfolgt, filtriert hierauf von neuem, verdunstet das Filtrat abermals in obiger Weise und nimmt den Verdunstungsrückstand mit wenig Wasser auf. Die eventuell abermals filtrierte Lösung (L) wird hierauf mit dem gleichen Volum alkoholfreien Äthers in einem kleinen, geradwandigen Scheidetrichter einige Zeit tüchtig geschüttelt, der Äther nach vollzogener vollständiger Klärung von der wässerigen Flüssigkeit getrennt und letztere sodann von neuem mit Äther ausgeschüttelt. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, als der Äther noch gefärbt erscheint bzw. von demselben noch etwas gelöst wird. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wird hierauf zur Entfernung der mitgelösten Weinsäure mit verdünnter Natronlauge annähernd neutralisiert (er reagiere noch sauer), von neuem mit Äther aus-

geschüttelt und werden die Auszüge auf Uhrgläsern oder in kleinen Glasschalen freiwillig verdunstet. Die ersten, meist etwas stärker gefärbten Auszüge, welche ein unreineres Produkt liefern als die letzten, weniger gefärbten, läßt man zweckmäßig für sich verdunsten.

I. Von den Alkaloiden wird aus saurer Lösung von Äther nur Colchicin und etwas Coffeïn aufgenommen; von giftigen Bitterstoffen werden gelöst Digitalin, Cantharidin und Pikrotoxin.

Die durch Ausschütteln mit Äther von Colchicin usw. befreite saure Alkaloidsalzlösung wird zur weiteren Untersuchung zunächst durch gelindes Erwärmen vollständig von Äther befreit, alsdann mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht (L'), um die Basen frei zu machen und eventuell vorhandenes Morphin durch den Überschuß der Lauge zu lösen, und hierauf von neuem, wie oben angegeben, mit Äther ausgeschüttelt. Bleibt beim Verdunsten einer kleinen Probe des wieder vollständig klar abgeschiedenen Äthers auf einem Uhrglase ein Alkaloid als Rückstand (über dessen Erkennung s. unten), so ist das Ausschütteln mit Äther so oft zu wiederholen, als davon noch etwas aufgenommen wird. Die große Mehrzahl der wichtigeren Alkaloide wird mit Ausnahme von Morphin, Narceïn, Cytisin und Curarin unter obigen Bedingungen von dem Äther aufgenommen und bleibt beim Verdunsten desselben in größerer oder geringerer Reinheit zurück. Zur eventuellen Reinigung kann man den Rückstand, wie S. 1551 erörtert ist, behandeln.

Reiner werden jedoch die betreffenden Alkaloide erhalten, wenn man die vereinigten, vollständig geklärten Ätherauszüge nicht direkt verdunsten läßt, sondern wiederholt mit wenig Wasser, dem eine sehr geringe Menge Salzsäure oder, bei leicht zersetzbaren Alkaloiden, Essigsäure zugesetzt ist, ausschüttelt. Die auf diese Weise erhaltenen, schwach sauer reagierenden wässerigen Auszüge sind alsdann nötigenfalls bei 30 bis 40° auf ein kleines Volum einzuengen und ist die restierende Lösung, nach Zusatz von Sodalösung, bis zur alkalischen Reaktion von neuem mit Äther auszuschütteln. Sollte bei dem freiwilligen Verdunsten einer kleinen Probe letzterer Ätherauszüge das Alkaloid noch nicht in gewünschter Reinheit zurückbleiben, so ist dies Reinigungsverfahren zu wiederholen.

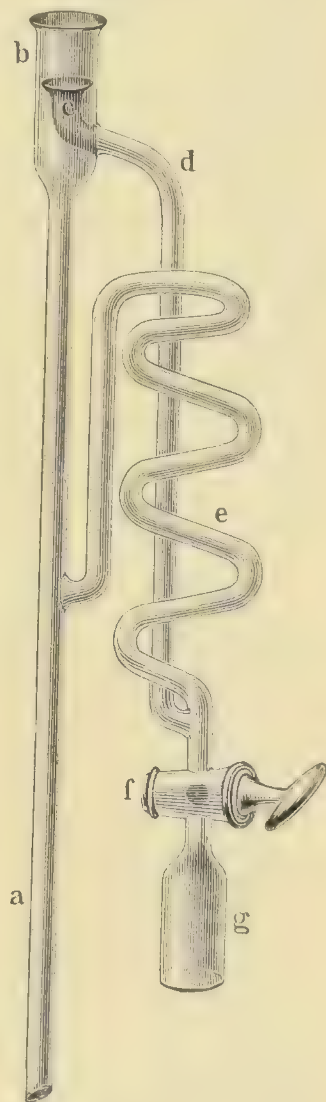
II. Aus alkalischer Flüssigkeit werden von dem Äther aufgenommen z. B. Coniin, Nicotin, Veratrin, Narcotin, Brucin, Strychnin, Solanidin, Chinin, Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin, Aconitin, Physostigmin, Codeïn, Thebain, Papaverin, Emetin, Delphinin, Pilocarpin, Cocain, sowie auch Colchicin, Coffeïn und von den Bitterstoffen Digitalin.

Zur Abscheidung von Morphin, Narceïn und Cytisin wird die alkalische, mit Äther ausgeschüttelte Alkaloidlösung durch gelindes Erwärmen von Äther befreit, sodann zur Ausscheidung des Morphins mit etwas konzentrierter Chlorammoniumlösung versetzt (L'') und hierauf wiederholt mit reinem Amylalkohol (Siedep. 130 bis 131°), der auf 50 bis 60° erwärmt ist, oder mit Chloroform ausgeschüttelt.

III. Bei der Verdunstung des Chloroforms verbleiben eventuell Morphin, Narceïn und Cytisin als Rückstand. Bei Anwendung von Amylalkohol ist es zweckmäßiger, demselben das gelöste Alkaloid durch Schütteln mit Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, zu entziehen und diesen Auszug dann bei mäßiger Wärme zu verdunsten. Die Reinigung dieser Verdunstungsrückstände ist durch Lösen in schwach angesäuertem Wasser, Alkalisieren der nötigenfalls durch ein sehr kleines Filter filtrierten Lösung mit Sodalösung und erneutes Ausschütteln mit Chloroform zu bewirken.

IV. In der mit Amylalkohol bzw. mit Chloroform ausgeschüttelten Flüssigkeit können noch Curarin, Solanin, Apomorphin (s. auch dort), Berberin[1]) und etwas Narceïn, sowie von nicht giftigen Basen Cinchonin enthalten sein. Zu deren Abscheidung verdunstet man die betreffende, zuvor annähernd neutralisierte Flüssigkeit nach Zusatz von etwas reinem Sand bei mäßiger Wärme zur Trockne, extrahiert den zerriebenen Rückstand mit absolutem Alkohol, leitet in die Lösung zur Abscheidung des freien Alkalis CO^2 und verdunstet sie nach der Filtration im Wasserbade. Durch Lösen des Verdunstungsrückstandes in heißem Wasser, Filtrieren der Lösung, Wiedereindampfen derselben und abermaliges Lösen in starkem Alkohol kann das Curarin usw. weiter gereinigt werden.

Fig. 105.



Handelt es sich nur um die Abscheidung eines bestimmten Alkaloids, so kann naturgemäß der im vorstehenden beschriebene Gang entsprechend vereinfacht werden.

Zur Extraktion der Lösungen *L*, *L'* und *L''* mit Äther bzw. mit Chloroform eignet sich sehr gut der von J. Gadamer konstruierte Universal-Perforator (Fig. 105).

Bei der obigen Stellung des Apparates mit geschlossenem Hahn *f* ist derselbe für die Extraktion mit Äther bereit.

Das schräg abgeschnittene Rohr *a* wird mit einem Siedekolben in Verbindung gebracht, durch den Trichter *c* in das System *de* die zu extrahierende Flüssigkeit (ungefähr 30 bis 40 ccm) hineingefüllt und, nach Zugabe einer genügenden Menge Äther, das erweiterte Rohr *b* mit einem Soxhletschen Kugelkühler verschlossen. Der siedende Äther kondensiert sich in dem Kühler und fließt in das Trichterrohr *c*. Sobald der hydrostatische Druck den der zu extrahierenden Flüssigkeit übertrifft, durchdringt der Äther die letztere, sammelt sich über derselben an und fließt durch die Röhre *a* in das Siedegefäß zurück.

Um den toten Raum oberhalb des Hahnes *f* zu beseitigen, empfiehlt es sich, denselben mit reinem Quecksilber auszufüllen. Alsdann wird die vollständige Erschöpfung in sehr kurzer Zeit herbeigeführt, und selbst solche Stoffe, die sich nur äußerst schwierig und sehr unvollkommen ausschütteln lassen, können mit diesem Apparat nahezu quantitativ aus wässerigen Lösungen entfernt werden, so z. B. Essigsäure, Milchsäure und Pikrinsäure. Letztere natürlich nur nach dem Ansäuern mit einer Mineralsäure.

Soll ein Lösungsmittel von einem spez. Gew., welches höher als 1,0 ist, angewendet werden, z. B. Chloroform, so wird der Apparat umgedreht. Der Hahn *f* wird geöffnet, das schräg abgeschnittene Ende des Rohres *a* mit einem Stopfen verschlossen und der Apparat ist für die Extraktion fertig.

---

[1]) Berberin geht zum Teil auch schon aus alkalischer Lösung, und zwar mit gelber Farbe, in Äther und noch mehr in Chloroform über. Die Zersetzungsprodukte des Apomorphins würden den Äther rotviolett färben.

Jetzt wird das erweiterte Rohr *b* mit dem Siedekolben, das erweiterte Rohr *g* mit dem Soxhletschen Kugelkühler in Verbindung gebracht, nachdem man natürlich den Apparat zuvor beschickt hat. Zu letzterem Zweck wird zunächst durch *g* Chloroform (oder ein anderes Lösungsmittel), bis es in den Siedekolben abfließt, alsdann die zu extrahierende Flüssigkeit, am geeignetsten mit einem langhalsigen, feinen Trichter, in den Apparat gebracht.

Beim Sieden des Chloroforms (auf der Asbestpappe) müssen dessen Dämpfe, da das Rohr *a* verschlossen und mit Luft angefüllt ist, durch den Trichter *c* nach *g* in den Kühler wandern, von dem aus das Chloroform tropfenweise durch die weite Bohrung des Hahnes auf die Flüssigkeit fällt und langsam in derselben niedersinkt. Für eine schnelle Extraktion sorgen, wie beim Äther, die häufige und innige Berührung.

Besitzen die zu extrahierenden Lösungen stark emulgierende Eigenschaften, so wird leicht ein wenig derselben mit übergerissen. Zur endgültigen Trennung braucht alsdann der Inhalt des Siedekolbens nur durch ein kleines, mit Äther bzw. Chloroform benetztes Filter filtriert oder nötigenfalls mit Wasser aufgenommen und nochmals in dem Apparate extrahiert zu werden.

Abgesehen von forensischen Fällen leistet der Apparat auch in der Nahrungsmittelchemie gute Dienste, z. B. zum Nachweis von Saccharin (siehe S. 1157) oder Salicylsäure (s. S. 1173) in Bier und Wein.

Der Apparat wird von der Firma Paul Altmann, Berlin, in solider Ausführung geliefert.

An Stelle des Gadamerschen Universal-Perforators kann zur Extraktion mit Äther auch der von Blas-Bosman konstruierte einfache Apparat (Fig. 106), zur Extraktion mit Chloroform der von Pregl beschriebene Perforator (Fig. 107) Verwendung finden.

In dem Äther-Perforator (Fig. 106) wird die zu extrahierende Flüssigkeit (*b*) zunächst mit einer Schicht Äther (*a*) bedeckt und alsdann der in dem Kölbchen befindliche Äther auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die entweichenden Ätherdämpfe werden durch den Soxhletschen Kugelkühler oder durch eine andere Kühlvorrichtung verdichtet und gelangen infolgedessen in Tropfenform durch den eingesetzten Trichter auf den Boden des Extraktionsgefäßes.

In den Chloroform-Perforator (Fig. 107) wird zunächst eine Schicht Chloroform (*a*) eingegossen und auf diese dann die zu extrahierende Flüssigkeit (*b*) vorsichtig geschichtet. Hierauf wird das in dem Kölbchen enthaltene Chloroform auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und werden die entweichenden Chloroformdämpfe durch den Soxhletschen Kugelkühler oder durch eine andere Kühlvorrichtung verdichtet. Infolgedessen fällt das Chloroform kontinuierlich tropfenweise durch die zu extrahierende Flüssigkeit.

Die Erschöpfung der zu extrahierenden Flüssigkeiten nimmt unter Anwendung der durch Fig. 106 und 107 illustrierten Perforationsapparate gewöhnlich längere Zeit in Anspruch, als bei Benutzung des Gadamerschen Universal-Perforators. Dieselben haben jedoch den Vorteil, daß sie auch zur Perforation von größeren Mengen von Flüssigkeiten brauchbar sind. Etwa mit übergerissene kleine Mengen der zu extrahierenden Flüssigkeit sind wie oben angegeben von dem Äther bzw. Chloroform zu trennen.

Das Ausschütteln mit Äther kann in vielen Fällen nach Hilger dadurch umgangen werden, daß man die genügend konzentrierten, die Alka-

loide enthaltenden Auszüge mit gebranntem Gips versetzt und die erhärtete und darauf zerriebene Masse im Soxhletschen Apparat (sauer oder nach vorhergegangenem Durchfeuchten und Eintrocknen mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung) 3 bis 6 Stunden lang mit Äther extrahiert.

Um zu entscheiden, ob der Verdunstungsrückstand, welcher nach dem Verdampfen der in der einen oder anderen Weise erzielten Äther-, Amylalkohol-, Chloroform- oder Alkohollösung verblieben ist, wirklich ein Alkaloid enthält, prüft man eine sehr geringe Menge davon mittels der allgemeinen Alkaloidreagenzien. Zu diesem Zweck löst man eine sehr kleine Menge des unreinen Verdunstungsrückstandes auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen

Fig. 106.

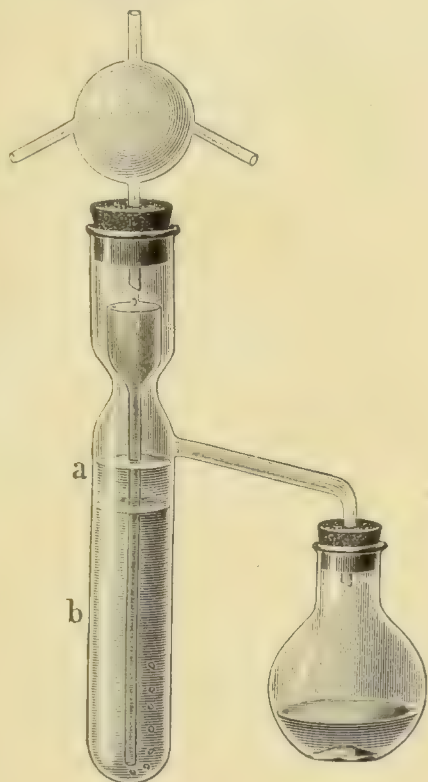
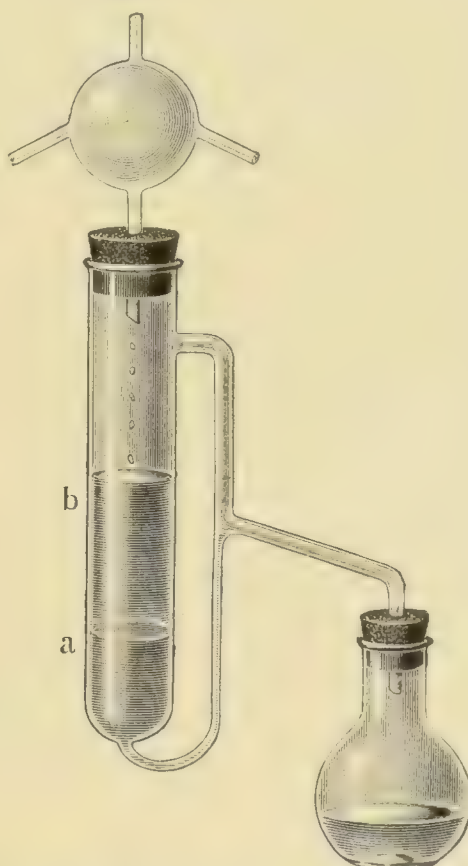


Fig. 107.



salzsäurehaltigen Wassers, verteilt hierauf die Lösung mittels eines dünnen Glasstabes auf einer Anzahl kleiner Uhrgläser, welche auf einem Bogen schwarzen Glanzpapieres plaziert sind oder auf einer Glasplatte, und läßt zu den Einzelproben mittels eines dünnen Glasstabes je ein Tröpfchen der Alkaloidreagenzien derartig zufließen, daß die Tropfen ineinanderfließen. Bei Anwesenheit eines Alkaloids wird sich alsdann bei Anwendung der empfindlichen allgemeinen Alkaloidreagenzien ohne Ausnahme eine deutliche, durch einen weißen oder gefärbten Niederschlag verursachte Zone bemerkbar machen. Tritt mit keinem der im nachstehenden namhaft gemachten allgemeinen Alkaloidreagenzien eine derartige Reaktion ein, so sind Pflanzenbasen in dem Untersuchungsobjekt nicht in chemisch nachweisbarer Menge vorhanden.

Die empfindlichsten der allgemeinen Alkaloidreagenzien sind: Phosphomolybdänsäurelösung — Sonnenschein — (s. I. anorg. Tl., S. 965); Phosphowolframsäurelösung — Scheibler — (s. I. anorg. Tl., S. 968); Jod-Jodkaliumlösung — Wagner — (aus 5 Tln. Jod, 10 Tln. Jodkalium und 100 Tln. Wasser bereitet); Gerbsäurelösung (aus 1 Tl. Gallusgerbsäure, 8 Tln. Wasser und 1 Tl. Alkohol frisch bereitet); Wismutjodid-Jod-

kaliumlösung — Dragendorff —[1]); Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung — Mayer — (s. I. anorg. Tl., S. 1058); und Kalium-Cadmiumjodidlösung — Marmé — (s. I. anorg. Tl., S. 788). Weniger empfindlich als die vorstehenden Reagenzien sind: wässerige Pikrinsäurelösung (1 : 100); Platinchloridlösung (1 : 20); Goldchloridlösung (1 : 20); Quecksilberchloridlösung (1 : 20) und andere.

Ist durch das Verhalten des Verdunstungsrückstandes gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien die Anwesenheit einer Pflanzenbase in demselben nachgewiesen, so unterwirft man ihn behufs weiterer Prüfung zunächst in der oben (S. 1552) angedeuteten Weise einer sorgfältigen Reinigung und sucht dann, falls nicht die Art des Todes oder andere Anhaltspunkte auf ein bestimmtes Alkaloid hinweisen, in dem Verhalten, welches je eine sehr geringe Menge der fraglichen, zuvor sorgfältig gereinigten Pflanzenbase gegen reine Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,840, gegen reine Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40, gegen das Erdmannsche Reagens (ein Gemisch aus 10 Tropfen sehr verdünnter Salpetersäure [10 Tropfen Salpetersäure von 30 Proz. HNO^3 auf 100 ccm Wasser] und 20 g reiner konzentrierter Schwefelsäure), gegen das Froehdesche Reagens (konzentrierte reine Schwefelsäure, die in jedem Cubikcentimeter 0,01 g molybdänsaures Natrium oder Ammonium durch gelindes Erwärmen gelöst enthält[2]) und gegen Vanadinschwefelsäure — Mandelin — (1 Tl. vanadinsaures Ammonium in 200 Tln. reiner Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,840, frisch bereitet), zeigt, weiteren Aufschluß über die Natur desselben zu gewinnen. Zu diesem Zweck verreibt man mittels eines dünnen Glasstabes je eine sehr geringe Menge des Alkaloids auf je einem Uhrglase mit einem Tropfen der betreffenden Reagenzien und beobachtet gegen einen weißen Untergrund die Farbenerscheinungen, welche sofort oder nach kürzerer oder längerer Zeit eintreten. Ist auf letztere Weise das Vorhandensein eines bestimmten Alkaloids wahrscheinlich gemacht worden, so ist die Anwesenheit desselben durch sein Verhalten gegen Spezialreagenzien, sowie wenn irgend möglich auch durch seine physiologische Wirkung noch weiter zu beweisen. Die Bestätigung des analytischen Befundes durch die physiologische Prüfung ist sogar unerläßlich, wenn erstere zu irgend welchem Zweifel Veranlassung gibt.

Von dem Verhalten, welches die Alkaloide gegen Spezialreagenzien zeigen, wird bei der Einzelbesprechung derselben die Rede sein. In nebenstehender Übersicht sind die Reaktionen zusammengestellt, welche die wichtigsten Alkaloide beim Betupfen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, reiner konzentrierter Salpetersäure, Erdmanns Reagens, Froehdes Reagens und Vanadinschwefelsäure liefern. Für die Diagnostizierung der Opiumalkaloide kann nötigenfalls auch noch das Marquissche Reagens (eine Lösung von einem Tropfen offizineller Formaldehydlösung in 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure) dienen (s. dort).

---

[1]) Darstellung des Wismutjodid-Jodkaliums (K. Kraut). Man löst einerseits 80 g Basisch-Wismutnitrat in 200 ccm reiner Salpetersäure von 1,18 spez. Gew., andererseits 272 g Jodkalium in wenig Wasser, und gießt die Wismutlösung langsam und unter Umschütteln in die Jodkaliumlösung, wobei sich der anfangs entstehende braune Niederschlag zur gelbroten Flüssigkeit löst. Aus dieser läßt man durch starkes Abkühlen den gebildeten Salpeter möglichst auskristallisieren, beseitigt die Kristalle und füllt die Flüssigkeit zu einem Liter auf. Die Wismutjodid-Jodkaliumlösung ist im Dunkeln aufzubewahren, da sie am Licht allmählich Wismutjodid ausscheidet. Die derartig bereitete Lösung enthält 0,054 bis 0,057 g Wismut in 1 ccm.

[2]) Das Froehdesche Reagens ist vor jedem Gebrauch frisch zu bereiten!

Name des Alkaloids	Reine konzentrierte Schwefelsäure	Reine konzentrierte Salpetersäure (1,40)	Erdmanns Reagens	Froehdes Reagens	Vanadinschwefelsäure
Aconitin	blaßgelb	farblos	anfangs blaßgelblich, allmählich gelb	anfangs blaßgelblich, allmählich gelb	bräunlich
Atropin, Hyoscyamin, Scopolamin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Berberin (gelb gefärbt)	schmutzig olivengrün, rasch gelb werdend	rotbraun	olivengrün, allmählich gelbbraun	braungrün	schmutzig grün, allmählich braun
Brucin	farblos	blutrot, allmählich gelb	rot, allmählich gelb	rot, allmählich gelb	rot, allmählich gelb
Coffeïn	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Chinin und Cinchonin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Cocain	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Codeïn	kalt: farblos; erwärmt: violett	gelb	gelbbraun, allmählich schmutzig grün	grün, rasch blau werdend	grün, allmählich blau
Colchicin	gelb	violett, bald braungelb	gelb	gelb	blaugrün, grün, bald braun
Coniin	farblos	farblos	farblos	farblos, allmählich gelb	farblos
Curarin	rot	purpurrot	violett	violett	violett
Cytisin	farblos	farblos	orangegelb	farblos	farblos
Delphinin	hellbraun	gelblich	bräunlich	rotbraun	rotbraun
Emetin	blaß bräunlich	gelb	gelb	blaß bräunlich	braun
Morphin	farblos	rotgelb	braunrot, bald braun werdend	schön violett, allmählich grün, endlich braungelb	rotviolett, allmählich blauviolett
Narceïn	gelb, allmählich braungelb	gelb, rasch verblassend	braun, allmählich vom Rande her violett, endlich schmutzig rot	gelbbraun	violett, allmählich rotorange
Narcotin	blaßgelb, allmählich gelbrot	gelb, bald farblos	rot; erwärmt: kirschrot	blaugrün, dann grün und endlich rötlichgelb	zinnoberrot, allmählich carminrot
Nicotin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Papaverin (s. dort)	violettblau	gelb, orange	schmutzig violett, allmählich blaugrün	violettblau, allmählich gelb	blaugrün, allmählich blau
Solanin	rötlichgelb	farblos	rötlichgelb, allmählich schmutzig rot, schließlich violett	gelbrot, dann rotbraun, endlich gelb	orange, dann rot, nach einigen Stunden violett
Strychnin	farblos	gelb	farblos	farblos	blauviolett
Thebain	blutrot, später gelbrot	gelb	blutrot, später gelbrot	rot, dann rotgelb	orangerot
Theobromin	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Veratrin	orange, allmählich blutrot	gelb	orange, allmählich blutrot	gelb, allmählich kirschrot	gelb, allmählich kirschrot

Quantitative Bestimmung der Alkaloide. Die quantitative Bestimmung der bei toxikologischen Analysen abgeschiedenen Alkaloide kann nur in seltenen Fällen mit annähernder Genauigkeit zur Ausführung gelangen. Soll die Menge des vorhandenen Alkaloids ermittelt werden, so kann dies entweder dadurch bewerkstelligt werden, daß man die aus einer gewogenen Durchschnittsprobe des Untersuchungsobjektes schließlich erhaltene, möglichst reine Alkaloidlösung unter Anwendung von Vorsichtsmaßregeln, welche die Natur der zu bestimmenden Pflanzenbase erfordert, in einem gewogenen Schälchen verdunsten läßt und alsdann nach dem Trocknen die Gewichtszunahme des letzteren bestimmt, oder besser das restierende Alkaloid auf maßanalytischem Wege, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator, ermittelt (s. *Extractum Strychni*).

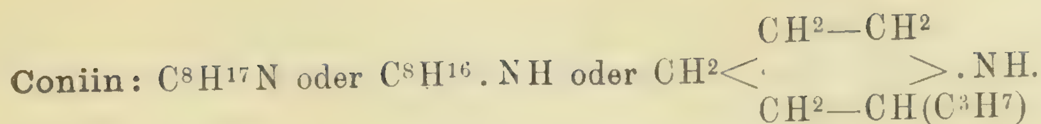
Bisweilen hat man sich für diese Zwecke auch der von Mayer angegebenen, jedoch nicht sehr zuverlässigen und daher kaum empfehlenswerten maßanalytischen Bestimmungsmethode bedient. Letztere basiert auf der Schwer- oder Unlöslichkeit der Quecksilberjodiddoppelsalze der meisten Alkaloide in reinem oder schwach angesäuertem Wasser. Löst man 13,546 g Quecksilberchlorid und 49,8 g Jodkalium in wenig Wasser auf und verdünnt alsdann diese Lösung auf 1000 ccm, so entspricht nach Mayer je 1 ccm dieser Normallösung 0,0167 g Strychnin; 0,0233 g Brucin; 0,0108 g Chinin; 0,0102 g Cinchonin; 0,0120 g Chinidin; 0,0145 g Atropin; 0,0268 g Aconitin; 0,0296 g Veratrin; 0,0200 g Morphin; 0,0213 g Narcotin; 0,00405 g Nicotin; 0,00416 g Coniin; 0,01375 g Physostigmin. Bei der Titration von Veratrin ist für jedes Cubikcentimeter obiger Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung, welches zur Abscheidung des Alkaloids erforderlich war, noch als Korrektur 0,000068 g zu der direkt ermittelten Menge Veratrin hinzuzuzählen. Ebenso ist bei der Bestimmung des Physostigmins für jedes Cubikcentimeter verbrauchter Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 0,000105 g Physostigmin als Korrektur hinzuzufügen.

Die Titration der Alkaloide geschieht mittels obiger Normallösung am geeignetsten in sehr schwach mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung, deren Alkaloidgehalt annähernd 1 : 200 beträgt. Die Titration selbst wird in der Weise ausgeführt, daß man zu einem abgemessenen Quantum der zu bestimmenden Alkaloidlösung aus einer Bürette tropfenweise so lange von der Normallösung unter Umrühren zufließen läßt, bis die Fällung beendet ist. Das Ende der Reaktion kann meist in der Weise erkannt werden, daß man ein klares Tröpfchen der Mischung mittels eines zuvor stark geriebenen (um das Anhaften des Niederschlages zu verhindern) Glasstabes herausnimmt und auf einer unten geschwärzten Glasplatte mit einem Tropfen einer verdünnten Alkaloidlösung zusammenfließen läßt. Die Reaktion ist beendet, sobald hierbei eine eben beginnende Trübung bereits einen geringen Überschuß von Quecksilberlösung anzeigt. Ein Gehalt an Alkohol, an Essigsäure oder an Ammoniak ist in der zu titrierenden Alkaloidlösung zu vermeiden, ebenso ein starkes Ansäuern derselben mit verdünnter Schwefelsäure.

Über die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Vegetabilien, Extrakten usw. siehe diese Alkaloide selbst.

I. Sauerstofffreie Alkaloide.

Die sauerstofffreien Alkaloide sind bis jetzt nur in geringer Anzahl bekannt. Sie bilden in ihren Hauptrepräsentanten, dem Coniin, Nicotin und Sparteïn, farblose, unzersetzt destillierbare, leicht veränderliche Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaktion.



Coniin: $C^8H^{17}N$ oder $C^8H^{16}.NH$ oder $CH^2<\begin{matrix}CH^2-CH^2\\CH^2-CH(C^3H^7)\end{matrix}>.NH$.

Molekulargewicht: 127 (*127,15 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 75,50; H: 13,48; N: 11,02).

Rechts-Coniin, Rechts-α-Propylpiperidin, Rechts-Hexahydropropylpyridin.

Geschichtliches. Das Coniin wurde i. J. 1827 von Giesecke beobachtet und als unreines Sulfat dargestellt; seine Reindarstellung lehrte jedoch erst Geiger i. J. 1831. Mit der Untersuchung desselben beschäftigten sich besonders Ortigosa, Blyth, Wertheim, Kekulé und v. Planta, A. W. Hofmann, welcher die richtige Formel $C^8H^{17}N$ feststellte, sowie Ladenburg, der es i. J. 1886 zuerst synthetisch darstellte, Wolffenstein, v. Braun, Löffler u. a.

Vorkommen. Das Coniin findet sich, neben anderen Alkaloiden: Methylconiin, γ-Coniceïn, Conhydrin und Pseudoconhydrin, siehe unten, wahrscheinlich an Äpfelsäure gebunden, in allen Teilen des Schierlings, *Conium maculatum*. Am reichlichsten ist es in den nicht ganz reifen Früchten der zweijährigen Pflanze (0,2 bis 0,9 Proz.) enthalten; in geringerer Menge kommt es in den reifen Früchten vor; noch ärmer daran sind die Blätter (bis 0,1 Proz.) und die Blüten. Der in Schottland wachsende Schierling soll nach Rochleder sogar überhaupt nicht giftig sein. Die infolge eines Gehaltes an Cicutoxin (s. dort) stark giftige Wurzel von *Cicuta virosa* enthält kein Coniin. Auch das Vorkommen von Coniin in den Samen von *Aethusa cynapium* ist nur eine Vermutung von Walz. Nach G. de Sanctis sollen dagegen die Stengel und Blätter von *Sambucus nigra* Coniin enthalten.

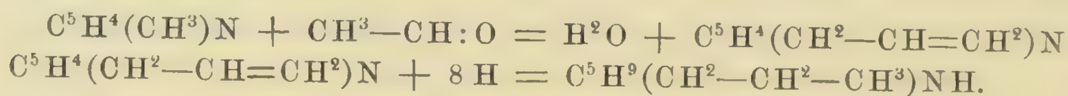
Darstellung. Zur Darstellung des Coniins benetzt man 100 Tle. zerquetschter, halbreifer, frischer Schierlingssamen mit heißem Wasser, fügt nach dem Aufquellen die konzentrierte Lösung von 4 Tln. Natriumcarbonat zu und unterwirft alsdann die gleichmäßig gemischte Masse in einer Destillierblase mittels gespannter Wasserdämpfe so lange der Destillation, als das Destillat noch alkalisch reagiert. Das mit den Wasserdämpfen überdestillierende Rohconiin scheidet sich zum Teil als Öl ab, zum Teil bleibt es in dem wässerigen Destillat gelöst. Das auf diese Weise erhaltene Destillat wird mit Salzsäure neutralisiert, hierauf zum dünnen Sirup eingedampft und letzterer mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols vermischt. Nach der Abscheidung des beigemengten Chlorammoniums wird alsdann die alkoholische Lösung des salzsauren Coniins abfiltriert, der Alkohol abdestilliert, aus dem Rückstand das Coniin durch Natronlauge abgeschieden und schließlich mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung des Rohconiins scheidet beim starken Abkühlen meist lange Nadeln von Conhydrin (s. unten) aus, eine Base, die auch bei dem Abdestillieren des Äthers zum Teil mit den Ätherdämpfen übergeht. Das nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Coniin wird alsdann durch frisch ausgeglühtes Kaliumcarbonat entwässert, schließlich im Wasserstoffstrom wiederholt rektifiziert und hierbei die zwischen 165 bis 169° übergehenden Anteile gesammelt. Nach J. Schorm liefert das Rohconiin hierbei 10 Proz. Destillat vom Siedep. 110 bis 165°, 60 Proz. reines Coniin vom Siedep. 165 bis 169°, 20 Proz. Destillat vom Siedep. 169 bis 180° und 10 Proz. dickflüssigen Rückstand. Die über 169° siedenden Anteile des Rohconiins bestehen aus einem Gemenge von Coniin, Methylconiin: $C^8H^{16}(CH^3)N$, Conhydrin: $C^8H^{17}NO$, und Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$.

Die Reinigung des rohen Coniinhydrochlorids kann zuvor auch in der Weise geschehen, daß man dasselbe im Sandbade vorsichtig so lange erhitzt, bis es geruchlos geworden ist, das Salz hierauf in Wasser löst, die filtrierte Lösung mit etwas Tierkohle oder Wasserstoffsuperoxyd entfärbt und alsdann zur Kristallisation eindampft. Es scheidet sich hierbei reines Coniinhydrochlorid in Kristallen aus, während die übrigen Coniumbasen in den Mutterlaugen verbleiben (J. Schorm).

Auch durch Überführung des zwischen 165 und 169° siedenden käuflichen Coniins in das Tartrat (s. S. 1564), wobei die Nebenalkaloide als Tartrate in den Mutterlaugen verbleiben, läßt sich reines Rechts-Coniin gewinnen (Wolffenstein).

v. Braun empfiehlt, zur Trennung der Coniumalkaloide das Rohalkaloid zunächst durch fraktionierte Destillation von dem hochsiedenden Conhydrin und Pseudoconhydrin zu befreien und die niedrig siedenden Anteile alsdann in alkalischer Lösung zu benzoylieren. Aus dem hierdurch gebildeten Gemisch von Benzoyl-Coniin, Benzoyl-Coniceïn und Methyl-Coniin kann letzteres durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure isoliert und hierauf die benzoylierten Basen durch Kristallisation voneinander getrennt werden. Aus den Benzoylverbindungen können schließlich die freien Basen durch Verseifung zurückgewonnen werden.

Synthetisch wird das Coniin nach Ladenburg in folgender Weise dargestellt: α-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, wird durch zehnstündiges Erhitzen mit Acetaldehyd auf 250° in α-Allylpyridin: $C^5H^4(C^3H^5)N$, übergeführt (farblose, bei 190° siedende Flüssigkeit), und letzteres dann durch Natrium in siedender alkoholischer Lösung zu α-Propylpiperidin, inaktivem Coniin: $C^5H^9(C^3H^7)NH$, reduziert:



$$C^5H^4(CH^3)N + CH^3{-}CH{:}O = H^2O + C^5H^4(CH^2{-}CH{=}CH^2)N$$
$$C^5H^4(CH^2{-}CH{=}CH^2)N + 8\,H = C^5H^9(CH^2{-}CH^2{-}CH^3)NH.$$

Inaktives Coniin entsteht auch, neben α-Äthyl-Piperylalkin (s. unten), bei der Reduktion von α-Äthyl-Pyridylketon: $C^5H^4N{-}CO{-}C^2H^5$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Äthyl-Pyridylketon entsteht als ein farbloses, bei 205° siedendes Öl, wenn ein Gemisch aus picolinsaurem und propionsaurem Calcium der trockenen Destillation unterworfen wird (C. Engler). Inaktives Coniin wird ferner gebildet beim Erhitzen von α-Conyrin oder von α-Coniceïn (s. unten) mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (A. W. Hofmann), sowie durch Reduktion von γ-Coniceïn mit Natrium in alkoholischer Lösung (Wolffenstein).

Das inaktive Coniin, α-Propylpiperidin, ist dem naturellen Coniin in seinen Eigenschaften und in seiner physiologischen Wirkung sehr ähnlich. Es unterscheidet sich davon nur durch seine optische Inaktivität. Es siedet bei 167°. Durch Kristallisation seines weinsauren Salzes, angeregt durch einen Kristall von naturellem Coniintartrat, läßt sich das inaktive Coniin in seiner Eigenschaft als Racemform (d, l) in zwei optisch aktive Modifikationen, eine rechtsdrehende und eine linksdrehende, spalten. Erstere Modifikation ist in jeder Beziehung identisch mit dem naturellen Coniin.

Eigenschaften. Das naturelle Rechts-Coniin bildet eine farblose, ölige, stark giftige Flüssigkeit von widrigem, betäubendem, in verdünntem Zustande mäuseharnartigem Geruch und unangenehm scharfem, tabaksähnlichem Geschmack. Es siedet in einer sauerstofffreien Atmosphäre ohne Zersetzung bei 166,5°. Bei Luftzutritt findet unter Braunfärbung eine teilweise Zersetzung statt. Eine gleiche Veränderung erleidet es auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn es längere Zeit bei Luftzutritt aufbewahrt

wird. Unter Freiwerden von etwas Ammoniak wird es hierbei allmählich braun und dickflüssig und verwandelt sich schließlich in eine harzartige, bitter schmeckende Masse von schwach basischen Eigenschaften. Auf Papier macht das Coniin einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck. Sein spez. Gew. beträgt bei 15^0 0,850, bei 20^0 0,845. Trotz seines hohen Siedepunktes verflüchtigt es sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbeträchtlicher Menge. Entzündet, verbrennt es mit hellleuchtender, rußender Flamme. Bei niedriger Temperatur erstarrt es; bei $-2{,}5^0$ schmilzt es jedoch bereits wieder. Der polarisierte Lichtstrahl wird von dem Coniin nach rechts abgelenkt: $[\alpha]_D = +15{,}7^0$ bei 19^0 (Ladenburg). Im vollkommen wasser- und ammoniakfreien Zustande zeigt es keine alkalische Reaktion, wohl aber bei Gegenwart von etwas Wasser, sowie in wässeriger oder alkoholischer Lösung (auch gegen Phenolphtaleïn). Bei gewöhnlicher Temperatur lösen 90 Tle. Wasser 1 Tl. Coniin; beim Erwärmen trübt sich letztere Lösung, da das Coniin in kaltem Wasser reichlicher löslich ist als in heißem. Das wasserfreie Alkaloid nimmt beim Schütteln mit Wasser von letzterem bis zu 25 Proz. auf, gibt dasselbe jedoch beim Erwärmen größtenteils wieder ab. In Alkohol, Äther, Aceton, flüchtigen und fetten Ölen ist es leicht löslich, weniger leicht in Chloroform. Schwefelkohlenstoff führt das Coniin in coniylthiocarbaminsaures Coniin: $C^8H^{16}NCS{-}SH\,.\,C^8H^{17}N$, über (Melzer); feine, sehr leicht lösliche Nadeln.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Coniin in der Kälte ohne Färbung auf. Mit Salpetersäure erhitzt, oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure destilliert, liefert es, neben α-Pyridinmonocarbonsäure, Normal-Buttersäure. Durch Wasserstoffsuperoxyd (in verdünnter Acetonlösung) wird das Coniin in α-Coniceïn (s. S. 1566) und Propyl-Amidovalerianaldehyd: $NH^2{-}CH(C^3H^7){-}CH^2{-}CH^2{-}CH^2{-}CH{:}O$, ein sirupartiges Liquidum verwandelt, welches durch Behandlung mit Zink und Salzsäure wieder Coniin liefert (Wolffenstein). Salpetrigsäure-Anhydrid wird von trockenem, gut abgekühltem Coniin in reichlicher Menge absorbiert; es färbt sich dabei gelb, dann rot, und zuletzt grün. Wird diese Flüssigkeit, welche die Verbindung $C^8H^{17}N\,.\,N^2O^3$ enthält, mit Wasser geschüttelt, so wird Nitrosoconiin: $C^8H^{16}N\,.\,NO$ (Azoconhydrin), als ein blaßgelbes, aromatisch riechendes Öl abgeschieden. Naszierender Wasserstoff verwandelt dasselbe wieder in Coniin. Phosphorsäureanhydrid führt bei 80 bis 90^0 das Nitrosoconiin unter Entwickelung von Stickstoff und Abspaltung von Wasser in Conylen: C^8H^{14}, eine farblose, bei 125 bis 126^0 siedende, nicht giftige Flüssigkeit, über (Wertheim):



$$C^8H^{16}N\,.\,NO = C^8H^{14} + N^2 + H^2O.$$

Das Conylen wird durch Brom in flüssiges Conylenbromid: $C^8H^{14}Br^2$, verwandelt, welches durch sukzessive Einwirkung von Silberacetat und Kalihydrat in dickflüssiges Conylenglycol: $C^8H^{14}(OH)^2$, übergeführt werden kann.

Chlorwasserstoffgas färbt das Coniin zunächst purpurrot, dann tief indigblau. Auch beim Verdunsten mit starker Salzsäure verbleibt ein blau gefärbter kristallinischer Rückstand. Chlorwasser und Bromwasser verursachen in wässeriger Coniinlösung eine weiße Trübung oder Fällung. Bei Berührung mit gasförmigem Chlor entwickelt das Coniin dicke, weiße Dämpfe; bei sorgfältiger Abkühlung liefert es eine weiße, kristallinische, nicht näher untersuchte Masse; Brom wirkt ähnlich wie das Chlor auf Coniin ein. Wird 1 Mol. Coniin in ein stark abgekühltes Gemisch von 1 Mol. Brom und 1 Mol. Natriumhydroxyd (in 5 proz. Lösung) eingetragen, so bildet sich Monobromconiin: $C^8H^{16}BrN$, als ein leicht zersetzliches, durchdringend riechendes Öl. Monojodconiin: $C^8H^{16}JN$, entsteht als Flüssigkeit beim Erhitzen von

Conhydrin mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor auf 150°. Wird alkoholische Coniinlösung nur mit so viel alkoholischer Jodlösung versetzt, daß der anfangs entstehende Niederschlag wieder verschwindet, und die Lösung bei mäßiger Wärme verdunstet, so liefert die wässerige Lösung des gelblichen Rückstandes bei längerem Stehen über Chlorcalcium gelbe, octaedrische Kristalle eines Coniinperjodids: $(C^8H^{17}NJ)^3HJ$. Jodmethyl und Jodäthyl verwandeln das Coniin in das jodwasserstoffsaure Salz des Methyl- bzw. Äthylconiins. Zu den Salzlösungen der Schwermetalle verhält sich das Coniin ähnlich wie das Ammoniak; der in Kupferoxydsalzen entstehende Niederschlag löst sich jedoch in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht wieder auf. Wird entwässertes Kupfersulfat mit Coniin durchfeuchtet, so verwandelt es sich in eine tiefblaue Masse.

Durch Destillation mit Zinkstaub oder mit Chlorzink geht das Coniin in α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$, α-Conyrin, über (s. S. 1506). Letzteres ist eine bei 167° siedende Flüssigkeit, die im nicht ganz reinen Zustande eine blaue Fluoreszenz zeigt. Durch Reduktion mit HJ liefert das α-Conyrin inaktives Coniin, durch Oxydation mit $KMnO^4$ Picolinsäure. Beim Erhitzen von Coniin mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 300° resultiert Octan: C^8H^{18}.

Aus dem Verhalten gegen Salpetrigsäureanhydrid, sowie gegen Jodalkyl geht hervor, daß das Coniin ein sekundäres Monamin: $C^8H^{16}.NH$, ist (siehe S. 764).

Erkennung des Coniins in toxikologischen Fällen. Das Coniin als solches dürfte forensisch selten in Betracht kommen, da die Coniinvergiftungen hauptsächlich durch Verwechslung des Schierlings mit Petersilie, Kerbel usw., oder der Coniumsamen mit Anis herbeigeführt sind. Ein charakteristisches Reagens für Coniin ist bis jetzt nicht bekannt. Es kennzeichnet sich diese Base zunächst durch ihre flüssige Beschaffenheit, ihren eigenartigen Geruch, die alkalische Reaktion, sowie das Verhalten der kalt gesättigten wässerigen Lösung in der Wärme (s. oben). Läßt man ferner eine Spur Coniin mit einem Tropfen Salzsäure freiwillig im Exsikkator verdunsten, so verbleibt ein kristallinischer, meist bläulich gefärbter Rückstand von salzsaurem Coniin. Ob diese Färbung dem Coniinhydrochlorid eigentümlich ist, oder ob dieselbe durch eine Beimengung von γ-Coniceïn bedingt wird, ist zweifelhaft. Bei etwa 200facher Vergrößerung erscheint das Coniinhydrochlorid in doppeltbrechenden, nadel- oder säulenförmigen, bisweilen sternförmig gruppierten, mitunter auch in moos- oder schilfförmigen Kristallen. Läßt man die Kristalle längere Zeit an der Luft stehen, so zersetzen sie sich allmählich und nehmen dann mehr würfelförmige oder octaedrische Gestalt an. Das Nicotin, mit dem das Coniin wegen seiner flüchtigen Beschaffenheit verwechselt werden könnte, liefert unter den gleichen Bedingungen mit Salzsäure nur ein firnisartiges, erst nach langer Zeit allmählich kristallinisch werdendes Salz. Vom Nicotin unterscheidet sich das Coniin ferner durch den Geruch, die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser (Nicotin ist sehr leicht löslich), das spez. Gew. (Nicotin ist schwerer als Wasser), sowie durch das Verhalten gegen Platinchlorid und Goldchlorid. Letztere Reagenzien rufen in $^1/_{10}$ ccm einer 1 : 100 verdünnten Coniinlösung keine Trübung mehr hervor, während Goldchlorid $^1/_{10}$ ccm Nicotinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 (nach einiger Zeit), Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 schwach trübt. Kaliumwismutjodid ruft in $^1/_{10}$ ccm Coniinlösung noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, Phosphomolybdänsäure von 1 : 5000, Kaliumquecksilberjodid von 1 : 800, Gerbsäure 1 : 100, Jod und Jodkalium von 1 : 8000 erkennbare Trübung hervor (Dragendorff). Zur Identifizierung

des Coniins und Unterscheidung desselben von Nicotin kann auch das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff dienen (s. S. 1561). Löst man einen Tropfen Coniin in 2 ccm Alkohol, fügt fünf Tropfen reinen Schwefelkohlenstoff und, nachdem die Mischung einige Minuten gestanden hat, einige Tropfen wässeriger Kupfersulfatlösung (1 : 200) zu, so tritt ein gelber bis brauner Niederschlag, bzw. bei sehr geringen Mengen Coniin (0,001 g) eine ebensolche Färbung ein (Melzer).

Bringt man zu einigen Tropfen einer Lösung von 1 g $KMnO^4$ in 200 g reiner Schwefelsäure etwas Coniin oder ein Coniinsalz, so geht die grüne Färbung der Lösung in eine beständige violette über (Vitali, Stroppa).

Für die weitere Charakterisierung des Coniins ist in Ermangelung charakteristischer und empfindlicher chemischer Reaktionen die physiologische Wirkung desselben: Lähmung der peripherischen Nerven —, von Wichtigkeit. Man hüte sich vor einer Verwechselung des Coniins mit gewissen Ptomainen (s. dort).

Das Coniin findet nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Coniin des Handels ist meist ein Gemisch von Rechts-Coniin mit wechselnden Mengen von γ-Conicein und Methylconiin. Es bilde eine farblose oder doch nur wenig bräunlich gefärbte, vollkommen flüchtige Flüssigkeit, welche beim Erwärmen im Wasserbade sich nicht trübt: Wassergehalt —. In Wasser (1 : 100), verdünnter Salzsäure, Alkohol, Äther und fetten Ölen löse es sich klar auf. Es siede zwischen 165 und 170°. Zur Prüfung auf Ammoniak neutralisiere man die alkoholische Lösung des Coniins (1 : 10) mit Oxalsäure: es zeige sich keine Abscheidung von Ammoniumoxalat, auch nicht nach Zusatz eines $^1/_2$ Volums Äther —.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den *Herb. Conii* übergieße man 10 g des fein gepulverten Krautes in einem Arzneiglase mit 60 g Äther und 60 g Petroleumäther und füge nach dem Durchschütteln 10 ccm Natronlauge von 10 Proz. zu. Alsdann lasse man die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen, filtriere hierauf 60 g (= 5 g *Herb. Conii*) von der klaren Ätherlösung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und sauge zur Entfernung des Ammoniaks durch die Flüssigkeit einen trockenen Luftstrom (s. S. 1284), bis etwa 40 g Äther-Petroleumäther verflüchtigt sind. Letztere Verflüchtigung kann auch mittels eines Handgebläses, welches mit einer Pipette, die bis auf den Boden des Kölbchens reicht, in Verbindung steht, bewirkt werden.

Die in dem Kölbchen verbliebene Ätherlösung bringe man alsdann in einen geradwandigen Scheidetrichter, spüle das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm Äther nach und schüttele hierauf die vereinigten Flüssigkeiten einmal mit 10 ccm und dann dreimal mit je 5 ccm Salzsäure von 2 Proz. aus. Diese Auszüge werden jedesmal, nach vollständiger Klärung, wieder in einen geradwandigen Scheidetrichter abfließen gelassen, hierauf mit Sodalösung alkalisiert und viermal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge sind alsdann, nach vollständiger Klärung, ebenfalls in einen geradwandigen Scheidetrichter abfließen zu lassen und mit 20 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß die Chloroform-Ätherlösung auf der Salzsäure schwimmt, tüchtig durchzuschütteln. Nach vollständiger Klärung filtriere man die noch saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase. Alsdann schüttele man die Ätherlösung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser aus, filtriere auch diese Auszüge nach der Klärung durch dasselbe Filter, wasche letzteres noch mit Wasser nach, verdünne die gesamte, vollständig farblose Flüssigkeit mit Wasser auf etwa 100 ccm und titriere

den Überschuß von $^{1}/_{100}$-Normal-Salzsäure mit $^{1}/_{100}$-Normal-Kalilauge, Jodeosin als Indikator, s. *Extr. Strychni*, zurück. Aus der Differenz ergibt sich dann die Zahl der Cubikcentimeter $^{1}/_{100}$-Normal-Salzsäure, die zur Sättigung der in 5 g *Herb. Conii* enthaltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm $^{1}/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00127 g Coniin, auf welches man der Einfachheit wegen die Coniinalkaloide berechnet.

Zur Ermittelung des Alkaloidgehaltes im *Extract. Conii* löse man 2 g davon in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, füge zu dieser Lösung 35 g Äther und 35 g Petroleumäther, sowie, nach kräftigem Durchschütteln, 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 3). Hierauf lasse man die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen und filtriere dann von der klaren Äther-Petroleumätherlösung 50 g (= 1,333 g *Extract. Conii*) ab. Aus dieser Lösung entferne man hierauf das Ammoniak (s. oben) und verfahre dann wie bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in den *Herb. Conii*. Der Alkaloidgehalt im *Extract. Conii* beträgt etwa 0,5 Proz.

Salze des Coniins. Das Coniin ist eine einsäurige Base; seine Salze entstehen durch direkte Neutralisation mit den betreffenden Säuren. Die Lösungen der Salze färben sich beim Verdampfen, namentlich bei Säureüberschuß, rot, violett, blau und endlich braun. Die Coniinsalze sind zum Teil schwer kristallisierbar. Im trockenen Zustande sind sie geruchlos, im feuchten Zustande riechen sie nach Coniin. Sie sind leicht löslich in Wasser, Alkohol, Alkoholäther, unlöslich dagegen in Äther (Schorm, Wolffenstein).

Salzsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HCl, wird in Gestalt von weißen, luftbeständigen Nadeln erhalten beim Sättigen von ätherischer Coniinlösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas, oder beim Verdunsten von Coniin, welches mit Salzsäure genau neutralisiert ist, im Vakuum. Schmelzp. 220°. Bromwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HBr. Wässerige Bromwasserstoffsäure, mit Coniin genau neutralisiert, scheidet in konzentrierter Lösung sofort nadelförmige Kristalle ab. Aus verdünnterer Lösung kristallisiert es bei freiwilliger Verdunstung in glasglänzenden, durchsichtigen, rhombischen Kristallen, die sich an der Luft und am Licht nicht verändern. Schmelzp. 211°. Jodwasserstoffsaures Coniin: $C^8H^{17}N$, HJ, wird wie das bromwasserstoffsaure Salz bereitet. Es bildet säulenförmige, luft- und lichtbeständige, bei 165° schmelzende, farblose Kristalle.

Das salpetersaure und das schwefelsaure Coniin sind hygroskopische, schwer kristallisierbare Salze. Oxalsaures Coniin: $(C^8H^{17}N)^2$, $C^2H^2O^4$, bildet warzenförmige Kristalle. Das saure weinsaure Coniin: $[C^8H^{17}N, C^4H^6O^6 + 2H^2O]$, durch Sättigung molekularer Mengen von Coniin und Weinsäure bereitet, bildet schöne, rhombische Kristalle, die bei 54° schmelzen. Das Pikrat scheidet sich zunächst ölig aus, läßt sich aber nach dem Erstarren durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in gelbe, bei 75° schmelzende Prismen verwandeln. Das Pikrolonat bildet gelbe, bei 195,5° schmelzende Rhomboeder, welche in heißem Alkohol und Äther leicht löslich sind.

Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{17}N, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, scheidet sich aus konzentrierter wässeriger Lösung zunächst ölig aus, geht aber bald in orangegelbe, rhombische, bei 175° schmelzende Kristalle über. Dasselbe ist in Alkohol löslich, unlöslich in Äther-Alkohol (2 : 1). Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}N, HCl + AuCl^3$, scheidet sich aus konzentrierter Lösung zunächst ölig aus; nach dem Erstarren schmilzt es bei 77°.

Das **Links-Coniin:** $C^8H^{17}N$, welches durch Spaltung des inaktiven Coniins (s. S. 1560) und durch Reduktion von β-Coniceïn (s. S. 1566) gewonnen wird, ist eine dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die den polarisierten Lichtstrahl ebenso weit nach links ablenkt, wie das Rechts-Coniin nach rechts. Das Links-Coniin ist von Ahrens und v. Braun in den Rückständen der Coniindarstellung gefunden.

Isoconiin: $C^8H^{17}N$, entsteht nach Ladenburg neben α-Conyrin (siehe S. 1562) und unverändertem Coniin, wenn salzsaures Coniin mit Zinkstaub destilliert wird. Dasselbe soll auch durch Spaltung eines inaktiven Coniins gebildet werden, welches durch Reduktion eines Gemisches aus Allylpyridin und Chlorpropylpyridin mit Natrium und Alkohol erhalten wurde. Letzteres entsteht beim Erhitzen von α-Picolylmethylalkin: $C^5H^4N—CH^2—CH.OH —CH^3$ (s. S. 1568), mit konzentrierter Salzsäure. Das Isoconiin ist eine dem Rechts-Coniin sehr ähnliche Flüssigkeit, die bei 165 bis 166° siedet, den polarisierten Lichtstrahl jedoch stärker nach rechts ablenkt, als das Rechts-Coniin: $[\alpha]_D = + 19,2^0$. Da das Isoconiin in seinen Salzen mit denen des Rechts-Coniins übereinstimmt, so ist wiederholt die Vermutung ausgesprochen, daß beide Basen identisch sind. Jedenfalls läßt sich das Isoconiin leicht in Rechts-Coniin durch Erhitzen mit festem Kalihydrat zum Sieden oder durch direktes Erhitzen auf 300° verwandeln.

Methylconiin: $C^8H^{16}N.CH^3$, findet sich in den zwischen 169 und 180° siedenden Anteilen des Rohconiins (Kekulé, Planta, Wolffenstein, Ahrens, v. Braun). Sein jodwasserstoffsaures Salz entsteht beim Erhitzen äquivalenter Mengen von Coniin und Jodmethyl auf 100°. Es ist ein farbloses, bei 175 bis 177° siedendes, dem Coniin sehr ähnliches Öl. Das Methylconiin scheint in dem Rohconiin in einer rechts- und in einer linksdrehenden Form: $[\alpha]_D = \pm 81,6^0$, vorzukommen. Das bisher nur künstlich dargestellte Äthylconiin: $C^8H^{16}N.C^2H^5$, ist dem Coniin und Methylconiin ähnlich. Wird das Äthylconiin nochmals mit Jodäthyl behandelt, so entstehen zwei stereoisomere Äthylconiinäthyljodide: $C^8H^{16}N.C^2H^5.C^2H^5J$ (M. Scholtz).

Dimethylconiin: $C^8H^{15}(CH^3)^2N$, wird durch trockene Destillation von Dimethylconylammoniumhydroxyd: $C^8H^{16}(CH^3)^2N.OH$ [durch Einwirkung von Silberoxyd auf das durch Erhitzen von überschüssigem Jodmethyl mit Coniin gebildete Dimethylconylammoniumjodid: $C^8H^{16}(CH^3)^2NJ$, entstehend], erhalten (vgl. S. 1547). Es ist eine farblose, kaum nach Coniin riechende, bei 182° siedende Flüssigkeit. Als tertiäre Base verbindet es sich mit CH^3J zu Trimethylconyliumjodid: $C^8H^{15}(CH^3)^2N.CH^3J$ (A. W. Hofmann).

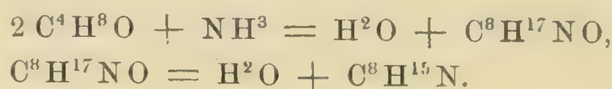
Benzoylconiin: $C^8H^{16}N.C^7H^5O$, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Coniin in alkalischer Lösung entstehend, bildet ein dickes, öliges Liquidum. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es normale α-Amidovaleriansäure: $C^5H^9(NH^2)O^2$ (s. S. 461), und Homoconiinsäure: $C^8H^{17}NO^2$ (farblose, bei 158° schmelzende Nadeln), bzw. deren Benzoylderivate (Schotten, Baum). Durch Einwirkung von PCl^5 und darauffolgende Destillation geht das Benzoylconiin in Dichloroctan: $C^8H^{16}Cl^2$, Siedepunkt 105 bis 107° bei 16 mm Druck, über (v. Braun).

β-Propylpiperidin: $C^5H^9(C^3H^7).NH$, entsteht beim Erwärmen von Propyl-Chloramylamin: $CH^2Cl—CH^2—CH^2—CH(C^3H^7)—CH^2—NH^2$, mit Natronlauge (Granger). Farblose, bei 174° siedende, giftig wirkende Flüssigkeit. Läßt sich durch Überführung in das Tartrat in Rechts- und Links-β-Propylpiperidin (β-Coniin) spalten.

Isopropylpiperidin: $C^5H^9(C^3H^7).NH$. α- und γ-Isopropylpiperidin entstehen bei der Behandlung von α- und γ-Isopropylpyridin (durch Erhitzen

von Pyridinpropyl- oder Pyridinisopropyljodid auf 290° darstellbar) mit Natrium in alkoholischer Lösung. Das α-Derivat siedet bei 159,5°, das γ-Derivat bei 168 bis 171° (Ladenburg).

Para-Coniin: $C^8H^{15}N$. Zur Darstellung dieser, dem Coniin sehr ähnlichen Verbindung läßt man Normal-Butylaldehyd längere Zeit mit alkoholischem Ammoniak in Berührung und erhitzt zuletzt auf 100°. Das nach dem Verdampfen von Alkohol und Ammoniak zurückbleibende dickflüssige Dibutyraldin: $C^8H^{17}NO$, wird alsdann auf 150° erhitzt, hierauf werden die flüchtigen Anteile (Para-Coniin: $C^8H^{15}N$, und Para-Diconiin: $C^{16}H^{27}N$) durch Destillation entfernt und endlich nach dem Entwässern durch Rektifikation gereinigt (Schiff):



$$2\,C^4H^8O + NH^3 = H^2O + C^8H^{17}NO,$$
$$C^8H^{17}NO = H^2O + C^8H^{15}N.$$

Auch durch Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischem Ammoniak auf 200° wird Paraconiin gebildet (Michael, Gundelach).

Das Para-Coniin zeigt in dem Geruch, dem Siedep. (167 bis 170°) und auch in seinen giftigen Eigenschaften die größte Ähnlichkeit mit dem Coniin. Sein spez. Gew. beträgt bei 15° 0,889. Es ist optisch-inaktiv; seiner chemischen Natur nach ist es als ein tertiäres Monamin (s. S. 764) aufzufassen.

Para-Methylconiin: $C^8H^{14}(CH^3)N$, wird entsprechend dem Para-Coniin gebildet beim Erhitzen von Butylidenbromid: $C^4H^8Br^2$, mit alkoholischer Methylaminlösung auf 180°:



$$2\,C^4H^8Br^2 + CH^3.NH^2 = C^8H^{14}(CH^3)N + 4\,HBr.$$

Das Para-Methylconiin ist in seinen Eigenschaften dem Methylconiin sehr ähnlich.

Isomer mit dem Para-Coniin sind die von A. W. Hofmann, Lellmann, Wolffenstein, Löffler u. a. dargestellten und als α-, β-, γ-, δ- und ε-Coniceïn: $C^8H^{15}N$, bezeichneten coniinähnlichen Verbindungen. Dieselben sind zum Teil als Propylderivate des Tetrahydropyridins, des Piperideïns: $C^5H^8.NH$ (s. S. 1509), aufzufassen. Die Isomerie dieser Coniceïne wird bedingt durch die verschiedenartige Lage der doppelten Kohlenstoffbindung. Einige Coniceïne sind als Methylderivate des als Conidin bezeichneten bizyklischen Systems

$$\begin{array}{l} CH^2-CH^2-CH-CH^2 \\ |\qquad\qquad\quad\ |\qquad | \\ CH^2-CH^2-N-\!\!-CH^2 \end{array}$$

anzusehen.

α-Coniceïn entsteht beim Destillieren von Jodconiin mit starker Natronlauge, sowie bei der Oxydation des Coniins mit Wasserstoffsuperoxyd (siehe S. 1561). Es bildet eine coniinartig riechende, stark giftige, bei 158° siedende, rechtsdrehende Flüssigkeit, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor inaktives Coniin liefert. **β-Coniceïn** wird neben α-Coniceïn gebildet beim Erhitzen von Conhydrin mit rauchender Salzsäure auf 200°. Coniinartig riechende, bei 40° schmelzende, flüchtige Nadeln. Linksdrehend. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 124°. Synthetisch wird das β-Coniceïn erhalten durch dreistündiges Erhitzen von α-Pipecolylmethylalkin (s. S. 1568) mit P^2O^5 auf 100°. Hierbei resultieren zunächst zwei optisch-inaktive Basen, das bei 18° schmelzende und bei 169 bis 170° siedende α-Allylpiperidin: $C^5H^9.NH-C^3H^5$, und das flüssige, bei 166 bis 168° siedende α-Isoallylpiperidin: $C^5H^9.NH-C^3H^5$. Beide Basen lassen sich durch Überführung in ihre weinsauren Salze je in eine Rechts- und eine Linkskomponente spalten. Das Links-α-Allylpiperidin ist identisch mit β-Coniceïn. Durch Reduktion mit Natrium und Alkohol geht das β-Coniceïn in Links-Coniin

(s. S. 1565) über. γ **Coniceïn**: $CH^2\left\langle\begin{matrix} CH^2-CH^2 \\ CH{=\!=}C \end{matrix}\right\rangle NH$ $\cdot\ C^3H^7$, welches sich im Rohconiin vorfindet (Wolffenstein, v. Braun), wird durch Behandlung von Bromconiin mit verdünnter Natronlauge gebildet; es ist eine coniinartig riechende, bei 173 bis 174° siedende, optisch-inaktive Flüssigkeit, deren Zinnchloriddoppelsalz bei der Destillation mit Zinkstaub in α-Propylpyridin (s. S. 1506) übergeht. Durch Reduktion geht das γ-Coniceïn in inaktives Coniin über. Benzoylchlorid führt das γ-Coniceïn, unter Aufspaltung des Pyridinringes, in Benzoylaminobutylpropylketon: $C^3H^7-CO-C^4H^8.NHC^7H^5O$, welches in kompakten Prismen kristallisiert, über. Das Golddoppelsalz des γ-Coniceïns schmilzt bei 69 bis 70°.

δ-**Coniceïn**: $\begin{matrix} CH^2-CH^2-CH-CH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2-CH^2-N-CH^2 \end{matrix}\Big\rangle CH^2$, wird gebildet beim Eintropfen von Bromconiin: $C^8H^{16}BrN$, in gekühlte englische Schwefelsäure und darauffolgendes zweistündiges Erhitzen auf 130 bis 140°; farblose, bei 158° siedende, linksdrehende Flüssigkeit. Das Hydrochlorid des δ-Coniceïns: $C^8H^{15}N, HCl + H^2O$, ist luftbeständig, sein Golddoppelsalz schmilzt bei 207°. Ein optisch-inaktives δ-Coniceïn kann auf verschiedene Weise erhalten werden, z. B. wenn α-Pyridylacrylsäure (s. S. 1505) durch Natrium und Alkohol zu α-Piperidinpropionsäure: $C^5H^9.NH-C^2H^5-CO.OH$ [sublimierbare Tafeln ($+ 2 H^2O$), Schmelzp. 147 bis 148° (wasserfrei)] reduziert, diese durch Destillation in ihr Lakton verwandelt und letzteres abermals der Reduktion unterworfen wird. Siedep. 161° (Löffler). ε-**Coniceïn** entsteht bei viertägigem Erhitzen von Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, mit starker Natronlauge im geschlossenen Rohr auf 90°; farblose, bei 150 bis 151° siedende Flüssigkeit. Das ε-Coniceïn ist nach Löffler ein Gemisch zweier stereoisomerer Coniceïne, von denen das eine rechts-, das andere linksdrehend ist. Dieselben lassen sich mit Hilfe ihrer Tartrate trennen. Beiden ε-Coniceïnen kommt die Formel: $\begin{matrix} CH^2-CH^2-CH-CH^2 \\ | \qquad\qquad | \quad\ \ | \\ CH^2-CH^2-N-CH.CH^3 \end{matrix}$, zu. Die Golddoppelsalze der ε-Coniceïne schmelzen bei 178°.

Conhydrin: $C^8H^{17}NO$ (Conydrin, Oxyconiin), ist neben Coniin, Methylconiin und anderen Basen in dem Samen (0,012 Proz.), dem Kraut und den Blüten (0,006 Proz.) des Schierlings enthalten (Wertheim). Über die Entstehung des Conhydrins aus Pseudoconhydrin siehe unten. Das Conhydrin scheidet sich zum Teil schon aus beim Abkühlen der ätherischen Lösung des Rohconiins. Ein weiterer Teil davon wird durch Rektifikation der über 180° siedenden Fraktionen des Rohconiins im Wasserstoffstrom gewonnen. Dasselbe scheidet sich meist bereits in dem Retortenhals und in dem Kühlrohr in farblosen Blättern aus, die nach dem Abpressen leicht durch Umkristallisation aus Äther oder aus Petroleumäther zu reinigen sind. Das Conhydrin kristallisiert in farblosen, perlmutterglänzenden, schwach nach Coniin riechenden Kristallen, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser, schwieriger in Äther lösen. Rechtsdrehend. Es schmilzt bei 120 bis 121° und siedet bei 224 bis 226°, sublimiert jedoch schon unter 100°. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit konzentrierter Salzsäure auf 200° geht es in α- und β-Coniceïn: $C^8H^{15}N$ (s. oben), über. Jodwasserstoffsäure und Phosphor führen das Conhydrin bei 150° in flüssiges Jodconiin: $C^8H^{16}JN$, welches durch Reduktionsmittel in Linksconiin verwandelt wird, bei 300° in Octan: C^8H^{18}, über. Das Conhydrin wirkt etwas weniger giftig als Coniin. Es ist ebenso wie das Coniin als ein sekundäres Monamin aufzufassen. Das Golddoppelsalz: $C^8H^{17}NO, HCl + AuCl^3$, bildet gelbe,

rhombische, bei 133 bis 134° schmelzende Kristalle, die in siedendem Wasser ölig zusammenfließen. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Conhydrin Links-Pipecolinsäure (s. S. 1502). Das Conhydrin scheint ein Links-Coniin zu sein, in dem in der Propylgruppe ein Atom Wasserstoff durch OH ersetzt ist: $C^5H^9 . NH-CH^2-CH . OH-CH^3$.

Pseudoconhydrin: $C^8H^{17}NO$, ist ebenfalls in geringer Menge in den Coniumsamen enthalten (Ladenburg, Adam). Es ist dem Conhydrin in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, besitzt jedoch höheren Siedepunkt und ist leichter löslich. Das Pseudoconhydrin bildet farblose, bei 105 bis 106° schmelzende, optisch-aktive (rechtsdrehende), stark alkalisch reagierende Kristalle. Es siedet bei 229 bis 231°. In Wasser, Alkohol, Äther und Benzol ist es sehr leicht löslich, auch die Salze desselben lösen sich sehr leicht auf. Das Pseudoconhydrin ist eine sekundäre Base.

Wird das Pseudoconhydrin mit der fünffachen Menge P^2O^5 4 bis 5 Stunden auf 110 bis 120° erhitzt, so geht es in ein stark rechtsdrehendes, bei 171 bis 172° siedendes Coniceïn: $C^8H^{15}N$, über. Letzteres liefert mit Jodwasserstoffsäure jodwasserstoffsaures Jodconiin: $C^8H^{16}JN, HJ$, Schmelzpunkt 182°, eine Verbindung, welche bei der Reduktion in Rechts-Coniin verwandelt wird (Löffler). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Pseudoconhydrin Links-Pipecolinsäure. Das Pseudoconhydrin kommt vielleicht durch die Formel:

$$CH^2\left\langle\begin{array}{l} CH^3 \quad CH^2-CH^2 \\ \qquad\quad >NH \\ CH^2-CH-CH^2 \end{array}\right\rangle CH . OH$$

zum Ausdruck. Das luftbeständige Hydrochlorid, welches wegen seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zur Trennung von dem zerfließlichen, sehr leicht löslichen Conhydrinhydrochlorid dient, schmilzt bei 212 bis 213°, das Golddoppelsalz bei 133 bis 134°.

Isomer mit dem Conhydrin sind ferner das Pipecolylmethylalkin: $C^5H^9(CH^2-CH . OH-CH^3)NH$[1], das Lupetidylalkin: $C^5H^9(CH^2-CH^2-CH^2 . OH) NH$, und das α-Äthyl-Piperylalkin: $C^5H^9(CH . OH-CH^2-CH^3)NH$.

Das α-Pipecolylmethylalkin entsteht durch Reduktion von α-Picolylmethylalkin: $C^5H^4(CH^2-CH . OH-CH^3)N$, mit Natrium in alkoholischer Lösung. Letztere Base wird als Flüssigkeit (Siedep. 222 bis 228°) gebildet beim 8stündigen Erhitzen äquivalenter Mengen von α-Picolin mit Acetaldehyd, unter Zusatz von Wasser, auf 160°. Das α Pipecolylmethylalkin ist eine kristallisierbare, bei 45 bis 47° schmelzende, bei 224 bis 226° siedende Base, die in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich ist (Ladenburg).

Das Lupetidylalkin wird aus dem Reaktionsprodukt von α-Äthylpyridin und Formaldehyd, dem α-Lutidylalkin: $C^5H^4(CH^2-CH^2-CH^2 . OH)N$, durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen. Öliges, bei 232 bis 234° siedendes Liquidum. Das Golddoppelsalz bildet glänzende, bei 118,5° schmelzende Nadeln (Ladenburg).

Das α-Äthyl-Piperylalkin wird neben inaktivem Coniin, durch Reduktion von Äthyl-Pyridylketon: $C^2H^5-CO-C^5H^4N$, mittels Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Dieses Keton entsteht bei der trockenen Destillation eines Gemisches von propionsaurem und picolinsaurem Calcium.

---

[1]) Stickstoffhaltige, eine Oxyalkylgruppe (Alkoholgruppe) enthaltende Basen werden als Oxyalkylbasen oder als Alkine bezeichnet. Die ätherartigen Verbindungen, welche sich von dem Alkin durch Ersatz des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe durch Säureradikale ableiten, nennt man Alkeïne. Über die Bezeichnung „Pipecolyl“ usw. siehe Piperidine.

Das α-Äthyl-Piperylalkin ist in zwei isomeren Modifikationen bekannt: a) farblose, sublimierbare, bei 99 bis 100° schmelzende, dem Pseudoconhydrin sehr ähnliche, damit jedoch nicht identische Nadeln; b) lange, spitze, bei 69,5 bis 71,5° schmelzende Nadeln, die nach dem Schmelzen sublimieren. Beide Basen sind optisch-inaktiv und lösen sich leicht mit alkalischer Reaktion. Das Golddoppelsalz von a) bildet monokline, bei 138 bis 139° schmelzende Prismen; das Golddoppelsalz von b) schwer lösliche, bei 135 bis 136° schmelzende Prismen. Beide Golddoppelsalze schmelzen schon in siedendem Wasser ölig zusammen (Engler, Bauer).

Homoconiin: $C^5H^9 . CH^2—CH(CH^3)^2NH$, α-Isobutylpiperidin, wird durch Reduktion des Isobutylenpyridins: $C^5H^4N . CH=C(CH^3)^2$, durch Natrium in alkoholischer Lösung erhalten. Letztere Base entsteht als ein bei 200° siedendes Öl beim 10 stündigen Erhitzen von α-Picolin, Aceton und etwas Chlorzink. Das Homoconiin ist eine farblose, coniinartig riechende, bei 180° siedende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Die Salze und Doppelsalze desselben sind gut kristallisierbar (Jacobi, Stöhr).

Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$.

Das Nicotin ist i. J. 1828 durch Posselt und Reimann aus dem Tabak isoliert worden, nachdem bereits Vauquelin i. J. 1809 das Vorhandensein eines scharfen, flüchtigen Prinzips darin nachgewiesen hatte. In neuerer Zeit wurde das Nicotin besonders von A. Pinner, Wolffenstein, Blau, Pictet und Crépieux, welche dasselbe i. J. 1904 synthetisch darstellten, und anderen eingehend studiert.

Das Nicotin findet sich gebunden an Äpfelsäure oder Citronensäure als Hauptalkaloid in wechselnden Mengen: 0,5 und mehr Proz., in verschiedenen Arten der Gattung *Nicotiana*, besonders in *N. tabacum, rustica, glutinosa* und *macrophylla*. Die käuflichen Zigarren und Tabake enthalten sehr beträchtliche Mengen von Nicotin: 0,7 bis 2,5 Proz., dagegen finden sich in einigen Nicotianaarten, z. B. in *Nicotiana affinis*, nur sehr geringe Mengen dieses Alkaloids: 0,03 bis 0,05 Proz. Ob das sogenannte Piturin der *Duboisia Hopwoodii* mit Nicotin identisch ist (Gerard, Petit), ist noch zweifelhaft.

Außer Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, finden sich in dem Tabak noch Nicotimin: $C^{10}H^{14}N^2$, Nicoteïn: $C^{10}H^{12}N^2$, Nicotellin: $C^{10}H^8N^2$, und Pyrrolidin: $C^4H^8 . NH$. 10 Kilo konzentrierter Tabakslaugen enthalten etwa 1000 g Nicotin, 20 g Nicoteïn, 5 g Nicotimin und 1 g Nicotellin.

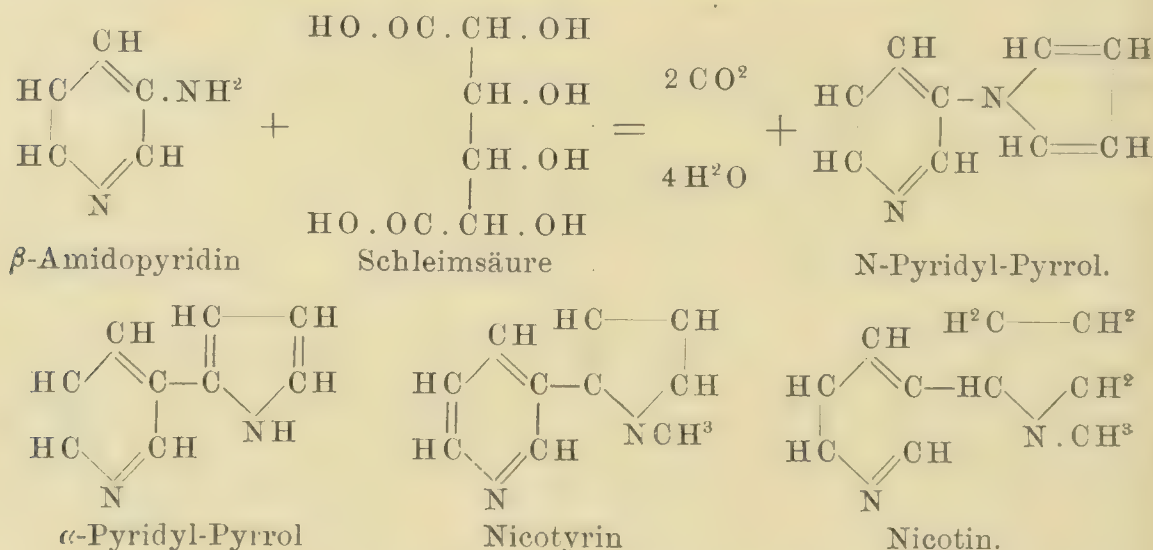
Von dem in den Zigarren enthaltenen gesamten Nicotin bleiben nach J. Habermann 3,6 Proz. in den abgeschnittenen Spitzen, 36,2 Proz. restieren bei intermittierendem Rauchen in den unverrauchten Enden, während 16,3 Proz. in den angesaugten Rauch übergehen und 44 Proz. in dem nicht angesaugten Rauche verbleiben, bzw. beim Rauchen zerstört werden.

Zur Darstellung des Nicotins extrahiert man Tabakblätter mit schwach salzsaurem oder schwefelsaurem Wasser, dampft die erzielten Auszüge bei mäßiger Wärme ein und unterwirft alsdann das Extrakt nach Zusatz von überschüssigem Natriumcarbonat der direkten Destillation oder der Destillation durch eingeleiteten Wasserdampf. Die Abscheidung des Nicotins aus dem Destillat ist in ähnlicher Weise zu bewirken wie die des Coniins (s. S. 1559). Die Rektifikation des Rohalkaloids ist im Wasserstoffstrom auszuführen.

Um aus dem käuflichen „Tabakextrakt", welches für die Nicotindarstellung sehr geeignet ist, das Nicotin zu gewinnen, verdünnt man dasselbe mit dem doppelten Gewicht Wasser, fügt alsdann ein dem angewendeten

Extrakt gleiches Gewicht Natronlauge von 30 Proz. zu und schüttelt die Mischung hierauf mit einem gleichen Volum Äther durch. Nachdem sich der Äther wieder vollständig abgeschieden hat (nach etwa 8 Tagen), wird derselbe getrennt und mit Schwefelsäure von 20 Proz. ausgeschüttelt. Der hierdurch von Nicotin befreite Äther kann alsdann von neuem zum Ausschütteln des Extraktes verwendet werden. Die erzielten Lösungen von Nicotinsulfat werden hierauf mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und abermals mit Äther erschöpft. Die so gewonnenen Nicotinlösungen sind alsdann mit festem Ätznatron zu trocknen, von Äther im Wasserbade zu befreien und ist der Rückstand schließlich im Wasserstoffstrome zu rektifizieren.

Zur Synthese des Nicotins wird zunächst β-Amidopyridin mit Schleimsäure der trockenen Destillation unterworfen und das hierbei gebildete N-Pyridyl-Pyrrol alsdann durch ein schwachglühendes Rohr geleitet, wodurch eine molekulare Umlagerung zu α-Pyridyl-Pyrrol erfolgt. Letztere Verbindung geht durch Einwirkung von CH^3J auf das Kaliumsalz derselben in Nicotyrin: $C^{10}H^{10}N^2$, über. Um weiter den Pyrrolkern des Nicotyrins, zur Überführung in Nicotin, leichter reduzierbar zu machen, wird dasselbe zunächst durch Einwirkung von Jod in alkalischer Lösung in ein Monosubstitutionsprodukt verwandelt und dieses hierauf durch Zinn und Salzsäure zu Dihydronicotyrin: $C^{10}H^{12}N^2$, reduziert. Durch Addition von 2 Atomen Brom und erneute Reduktion mit Zinn und Salzsäure wird hieraus schließlich Tetrahydronicotyrin: $C^{10}H^{14}N^2$, inaktives Nicotin gebildet.



β-Amidopyridin   Schleimsäure   N-Pyridyl-Pyrrol.

α-Pyridyl-Pyrrol   Nicotyrin   Nicotin.

Das inaktive Nicotin läßt sich in seiner Eigenschaft als Racemform durch Überführung in das Tartrat spalten in das mit der naturellen Base identische Links-Nicotin und dessen optische Antipode, das Rechts-Nicotin. Nach dieser Synthese ist das Nicotin als α-Pyridyl-Methylpyrrolidin zu betrachten (Pictet, Crépieux).

Eigenschaften. Das Nicotin ist eine farblose, an der Luft bald gelbbraun werdende, ziemlich leicht bewegliche, äußerst giftige Flüssigkeit von schwachem Tabakgeruch und scharfem, brennendem, lange anhaltendem Geschmack. In ganz reinem Zustande soll das Nicotin nicht nach Tabak riechen. Sein spez. Gew. beträgt nach Landolt bei 20° 1,01101, nach Skalweit bei 15° 1,0111. Das Nicotin siedet im Wasserstoffstrom bei 240 bis 242°; bei Luftzutritt findet das Sieden unter teilweiser Zersetzung statt. Der polarisierte Lichtstrahl wird durch Nicotin stark nach links abgelenkt: $[\alpha]_D = -166^0$. Die Salze des Nicotins sind rechtsdrehend. Auf Papier erzeugt das Nicotin Fettflecke, die nach einiger Zeit wieder verschwinden. Mit Wasser mischt es sich in allen Verhältnissen; Kali- oder Natronhydrat scheiden es

jedoch wieder aus dieser Lösung ab. Von Alkohol, Äther, Amylalkohol, Petroleumäther und fetten Ölen wird es ebenfalls leicht gelöst. Die wässerigen und verdünnt alkoholischen Lösungen des Nicotins reagieren gegen Lackmus, nicht dagegen gegen Phenolphtaleïn, stark alkalisch. Es entzündet sich nicht bei Annäherung einer Flamme, brennt aber am Docht mit heller, rußender Flamme.

Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Nicotin in der Kälte ohne Färbung, in der Wärme findet tiefer greifende Zersetzung statt. Rauchende Salpetersäure, Chromsäure, sowie Kaliumpermanganat oxydieren bei genügender Abkühlung das Nicotin zu Nicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (β-Pyridincarbonsäure, s. S. 1502). Zur Darstellung letzterer Säure versetzt man die Lösung von 1 Tl. Nicotin in 50 Tln. Wasser allmählich mit der Lösung von 6 Tln. $KMnO^4$ in 200 Tln. Wasser, dampft nach erfolgter Entfärbung das Filtrat vom ausgeschiedenen Mangansuperoxyd zur Trockne ein und extrahiert aus dem Rückstand das nicotinsaure Kalium durch Alkohol. Die freie Säure wird durch Überführung des Kaliumsalzes in das schwer lösliche Silbersalz und Zerlegung des letzteren durch Schwefelwasserstoff gewonnen (Laiblin). Wasserstoffsuperoxyd erzeugt Oxynicotin: $C^{10}H^{14}N^2O$; hygroskopische, mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Kristallmasse, die beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140° in Nicotin und Nicotol: $C^{10}H^{16}N^2O^2 + H^2O$, ein bei 265 bis 275° unter Zersetzung siedendes Öl, übergeht (Pinner). Durch Kochen mit Ferricyankaliumlösung oder mit feuchtem Silberoxyd wird das Nicotin zu Nicotyrin: $C^{10}H^{10}N^2$, oxydiert; einsäurige, flüssige, bei 274° siedende Base, welche von Pictet und Crépieux synthetisch dargestellt ist (s. S. 1570).

Wird Nicotin mit wenig Salzsäure vom spez. Gew. 1,12 gelinde erwärmt, so tritt eine rotbraune Färbung ein, die beim Zumischen von etwas Salpetersäure (spez. Gew. 1,3) in Violett und später in Orange übergeht. Chlorwasser und Bromwasser trüben die wässerige Lösung des Nicotins nicht. Brom führt in wässeriger oder besser essigsaurer Lösung das Nicotin zunächst in rotgelbe Kristalle von $C^{10}H^{10}Br^2N^2O, Br^2, HBr$ über, die durch Ammoniak oder besser durch wässerige schweflige Säure und darauf folgenden Zusatz von Kaliumcarbonat in Dibromcotinin: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O$, verwandelt werden. Letzteres kristallisiert aus heißem, stark verdünntem Alkohol in farblosen, bei 125° schmelzenden Nadeln. Wird das rotgelbe Perbromid: $C^{10}H^{10}Br^2N^2O, Br^2, HBr$, mit Zinkstaub und verdünnter Salzsäure reduziert, so resultiert, neben etwas Nicotin, Cotinin: $C^{10}H^{12}N^2O$. Durch Ausschütteln der mit Natronlauge stark alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Chloroform, Verjagen des Chloroforms aus dem Auszug und Destillieren des Rückstandes im luftverdünnten Raum wird das Cotinin als eine farblose, bei 50° schmelzende, bei 330° siedende, kristallinische Masse erhalten, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist (Pinner).

Wird eine Lösung von Nicotin in Bromwasserstoffsäure 4 bis 5 Tage lang mit Brom im Wasserbade erhitzt, so scheiden sich schwer lösliche, farblose Kristalle von bromwasserstoffsaurem Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, HBr, ab. Das Bromticonin: $C^{10}H^8Br^2N^2O^2$, bildet kleine, bei 196° schmelzende, körnige Kristalle, die sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen in Säuren und Ätzalkalien lösen. Durch Kochen mit Ätzbarytlösung zerfällt das Bromticonin in Nicotinsäure (s. S. 1502), Malonsäure und Methylamin (Pinner).

Fügt man zu einer ätherischen Nicotinlösung (1 : 100) ein gleiches Volum ätherischer Jodlösung, so scheidet sich zunächst ein braunrotes, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl ab, nach kürzerer oder längerer Zeit kristalli-

sieren jedoch aus der Lösung rubinrote, durchscheinende, im reflektierten Licht dunkelblau schillernde Nadeln eines Perjodids: $C^{10}H^{14}N^2, J^2, HJ$, — Roussinsche Kristalle — heraus. Letzteres Verhalten ist charakteristisch für Nicotin; diese Reaktion tritt jedoch nicht mehr ein, sobald die Verdünnung 1 : 500 übersteigt.

Wird Nicotin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 260 bis 270° erhitzt, so resultiert Hydronicotin: $C^{10}H^{16}N^2$, als eine ölige, bei 263 bis 264° siedende Base, die in Wasser, Alkohol und Äther in jedem Mengenverhältnis löslich ist (Étard). Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Nicotin in Hexahydronicotin: $C^{10}H^{20}N^2$, eine farblose, piperidinartig riechende, bei 36° schmelzende Base vom Siedep. 245°, sowie in flüssiges Octohydronicotin: $C^{10}H^{22}N^2$, vom Siedep. 259 bis 260°, verwandelt (Blau).

Mit den Jodiden der Alkoholradikale, und zwar mit 2 Mol. derselben, verbindet sich das Nicotin direkt zu kristallinischen Alkylnicotiniumjodiden, aus denen Silberoxyd stark alkalische, nicht flüchtige Ammoniumbasen, Alkylnicotiniumhydroxyde, abscheidet. Durch dieses Verhalten kennzeichnet sich das Nicotin als eine tertiäre Base, und zwar als ein tertiäres Diamin. Unter besonderen Versuchsbedingungen verbindet sich das Nicotin jedoch auch nur mit 1 Mol. Jodalkyl (Pictet). Die Lösungen von neutralem und basischem Bleiacetat, von Kupferacetat, von Kobaltchlorür und von vielen anderen Metallsalzen werden durch Nicotin gefällt. Das Nicotin ist eine starke zweisäurige Base, welche sich mit Säuren zu schwer kristallisierbaren, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Salzen verbindet. Beständiger als die einfachen Salze sind die Doppelsalze des Nicotins. Platinchlorid liefert mit Nicotinlösung einen kristallinischen, schwer löslichen Niederschlag: $C^{10}H^{14}N^2, 2HCl + PtCl^4$; Quecksilberjodid-Jodkalium einen solchen von $C^{10}H^{14}N^2, 2HJ + HgJ^2$. Auch mit Quecksilberchlorid, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid und anderen Chlormetallen liefert das Nicotin kristallisierbare Doppelsalze. Beim Glühen derselben mit Ätzkalk entstehen NH^3, Pyrrol und eine Base $C^{10}H^{11}N$.

Saures Nicotintartrat: $C^{10}H^{14}N^2, 2C^4H^6O^6 + 2H^2O$, ist zu arzneilichen Zwecken empfohlen worden. Zur Darstellung desselben wird Nicotin mit alkoholischer Weinsäurelösung und etwas Äther zusammengebracht und hierauf das ölig ausgeschiedene Tartrat aus wenig heißem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Äther, umkristallisiert. Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle. Dieses Salz enthält jedoch gewöhnlich wechselnde Mengen von neutralem Nicotintartrat: $C^{10}H^{14}N^2, C^4H^6O^6 + 2H^2O$.

Salicylsaures Nicotin, unter der Bezeichnung **„Eudermol“** arzneilich empfohlen, kristallisiert in farblosen, sechsseitigen, bei 117,5° schmelzenden Tafeln. Pikrolonsaures Nicotin bildet dünne, häufig zu Büscheln angeordnete, bei 213° schmelzende, gelbe Nadeln.

Erkennung des Nicotins in toxikologischen Fällen. Ein besonders charakteristisches und empfindliches Reagens auf Nicotin gibt es ebensowenig wie auf Coniin. Es kennzeichnet sich dasselbe durch seine flüssige Beschaffenheit, seine stark basischen Eigenschaften, sein Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagentien, sowie durch seine starke Giftigkeit (tetanische Convulsionen, Lähmung des Gehirns und der Atemmuskeln). Von den allgemeinen Alkaloidreagentien wird es in ungleich größerer Verdünnung angezeigt als das Coniin; bei Anwendung von $^1/_{10}$ ccm neutraler Lösung durch Platinchlorid noch in einer Verdünnung von 1 : 5000, durch Goldchlorid von 1 : 10000, durch Phosphomolybdänsäure von 1 : 40000, durch Kalium-Wismutjodid von 1 : 40000, durch Kalium-Quecksilberjodid von 1 : 15000, durch Quecksilberchlorid von 1 : 1000, durch Gerbsäure von 1 : 500,

durch Jod-Jodkalium von 1 : 1000 (Dragendorff). Über die Unterscheidung des Nicotins von Coniin s. dort.

Werden 0,005 bis 0,01 g Nicotin mit einem Tropfen Formaldehydlösung von 30 Proz. zusammengebracht und wird die Mischung nach mehrstündigem Stehen mit einem Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzt, so tritt nach Schindelmeiser eine intensiv rote Färbung auf. Auch beim Erhitzen von einem Tropfen Nicotin mit 2 bis 3 Tropfen Epichlorhydrin zum Sieden soll nach Melzer eine Rotfärbung auftreten.

Für die Ausmittelung des Nicotins ist die große Flüchtigkeit des freien Nicotins, sowie auch die leichte Zersetzlichkeit (Abspaltung von Nicotin) seiner neutralen Salze (das Abdampfen geschehe daher bei möglichst niedriger Temperatur) von Wichtigkeit. Das saure Nicotinsulfat ist beim Eindampfen beständig.

Bestimmung des Nicotins im Tabak (nach Kissling). Der Tabak wird zunächst, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, dann zerschnitten, hierauf bei 50 bis 60^0 1 bis 2 Stunden lang getrocknet und schließlich in ein grobes, möglichst gleichmäßiges Pulver verwandelt. Der durchschnittliche Wassergehalt des Tabaks beträgt 4 bis 5 Proz. 20 g Tabakpulver werden alsdann in einem Mörser unter Gebrauch von Pistill und Spatel mit 10 ccm verdünnter alkoholischer Natronlösung (6 g Natronhydrat in 40 ccm Wasser gelöst und mit 60 ccm Alkohol von 95 Proz. versetzt) gleichmäßig imprägniert. Hierauf wird der Tabak, der sich nunmehr im Zustande eines mäßig feuchten, aber durchaus nicht zusammenbackenden Pulvers befindet, einige Stunden sich selbst überlassen, alsdann in eine passende Hülse aus Fließpapier geschüttet und mit Äther in einem geeigneten, mit Rückflußkühler versehenen Extraktionsapparat (siehe unter Milch) 6 Stunden lang extrahiert. Der Tabak muß die Papierhülle möglichst gleichmäßig und nicht gar zu locker anfüllen, damit sich bei der Extraktion keine Kanäle bilden. Der Äther wird sodann von dem erzielten Auszuge abdestilliert, der Destillationsrückstand mit 50 ccm verdünnter Natronlauge (1 : 250) versetzt und im Dampfstrom unter sorgfältiger Vermeidung des Überspritzens (vgl. S. 14) der Destillation unterworfen. Nur bei sehr nicotinreichen Tabaken ist es nötig, etwas mehr als 400 ccm abzudestillieren. Richtet man die Destillation im Wasserstoffstrom so ein, daß nach dem Übergehen der ersten 100 ccm nur noch 10 bis 15 ccm Flüssigkeit in dem Destillationskolben enthalten sind, so ist fast sämtliches Nicotin gleich in dem ersten Destillat. Die Menge des Nicotins, welche sich in dem wässerigen Destillat befindet, wird schließlich durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator (bis die Rosafärbung eben verschwindet), ermittelt. 1 Mol. HCl = 36,5 Gewtln. entspricht 1 Mol. Nicotin = 162 Gewtln., oder 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,0162 g Nicotin.

Die Titration des Nicotins kann auch unter Anwendung von Luteol (s. S. 1540) — bis zum Verschwinden der Gelbfärbung — oder von Hämatoxylin als Indikator zur Ausführung gelangen. In letzterem Falle versetze man die Nicotinlösung mit so viel $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, bis dieselbe gegen Lackmuslösung deutlich sauer reagiert. Hierauf füge man die frisch bereitete Lösung eines stecknadelknopfgroßen Körnchens Hämatoxylin in wenig Alkohol zu und titriere den Überschuß an $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, unter kräftigem Umschwenken, zurück. Die Endreaktion macht sich bei dieser, am besten in einem geräumigen Erlenmeyerschen Kolben auszuführenden Titration durch das Eintreten einer schwach bläulich-violetten Färbung bemerkbar.

Zur Beseitigung der sehr geringen Mengen von Ammoniak, welche sich in obigem Nicotindestillat befinden, führt G. Heut die Titration

desselben mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure (4,9 g H^2SO^4 : 1000 ccm) aus, fügt dann noch die gleiche Menge $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure, wie zur Neutralisation gebraucht wurde, zu und verdampft im Wasserbade zur Trockne. Zu diesem Verdampfungsrückstande, welcher das Nicotin in Gestalt des beständigen sauren Sulfats enthält, setzt man hierauf so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, als der zuletzt zugefügten $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure entspricht, und verdünnt alsdann diese Lösung des neutralen Nicotinsulfats mit so viel absolutem Alkohol (etwa 100 ccm), daß die Mischung 96 bis 97 Proz. Alkohol enthält. Nach kurzem Stehen wird die Flüssigkeit von dem ungelösten Ammoniumsulfat abfiltriert, der Rückstand und das Filter mit absolutem Alkohol nachgewaschen und das Filtrat mit alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Rosolsäure als Indikator, bis zur blassen Rosafärbung titriert. Da Nicotin in einer alkoholischen Lösung von 96 bis 97 Proz. Alkoholgehalt ohne Einwirkung auf Rosolsäure ist, so entspricht jedes Cubikcentimeter der jetzt verbrauchten $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge 0,0162 g Nicotin.

Die Differenz in der direkt nach Kissling gefundenen und der nach der von Heut modifizierten Methode ermittelten Nicotinmenge ist jedoch nur eine sehr geringe. In der Praxis genügt daher meist die direkte Bestimmung nach Kissling.

In kleinen Mengen läßt sich das Nicotin im Tabak auch nach der für die Bestimmung des Coniins in dem *Herba Conii* (s. S. 1563) angegebenen Methode, unter Anwendung von Äther als Extraktionsmittel, ermitteln. Über die Bestimmung des Nicotins auf polarimetrischem Wege vgl. H. Sinnhold, Archiv der Pharmacie 1898, S. 522. Der Nicotingehalt der Zigarren schwankt, wie bereits erwähnt, zwischen 0,7 und 2,5 Proz., der des Zigarettentabaks zwischen 0,8 und 2,9 Proz., der des Pfeifentabaks zwischen 0,52 und 0,86 Proz.

Inaktives Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, entsteht bei 60stündigem Erhitzen einer 10prozentigen Lösung von salzsaurem oder schwefelsaurem Nicotin auf 200⁰, sowie durch Reduktion des Nicotyrins (s. S. 1570). Gleicht dem Links-Nicotin bis auf das fehlende Drehungsvermögen (A. Pictet).

Nebenalkaloide des Tabaks.

Nicoteïn: $C^{10}H^{12}N^2$, bildet ebenso wie das Nicotin eine farblose, stark alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei — 80° noch nicht erstarrt. Es siedet bei 266 bis 267° und zeigt bei 12° ein spez. Gew. von 1,077. Das Nicoteïn löst sich in Wasser in jedem Mengenverhältnis. In dem Geruch erinnert es an Petersilie. Es ist linksdrehend: $[\alpha]_D = - 46^0$. Auch die Salze des Nicoteïns zeigen das gleiche Drehungsvermögen. Kaliumpermanganat wird in schwefelsaurer Lösung durch Nicoteïn sofort entfärbt. Durch Erwärmen mit Silberoxyd geht das Nicoteïn in Dihydronicotyrin: $C^{10}H^{12}N^2$, über.

Nicotimin: $C^{10}H^{14}N^2$, ist im Geruch und in seinen sonstigen Eigenschaften dem damit isomeren Nicotin sehr ähnlich. Dasselbe ist jedoch eine sekundäre Base.

Nicotellin: $C^{10}H^8N^2$, unterscheidet sich sehr wesentlich von den übrigen Tabakalkaloiden. Es bildet kleine, weiße, prismatische Kristalle, die bei 147 bis 148° schmelzen. Es löst sich wenig in Wasser und in Äther. Die wässerige Lösung reagiert nicht alkalisch gegen Lackmus. Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung nicht entfärbt. Es liefert ein wenig lösliches Dichromat. Das Nicotellin scheint ein Dipyridin: $NH^4C^5-C^5H^4N$, zu sein.

Pyrrolidin: $C^4H^8 . NH$, s. S. 1513.

Isomere des Nicotins.

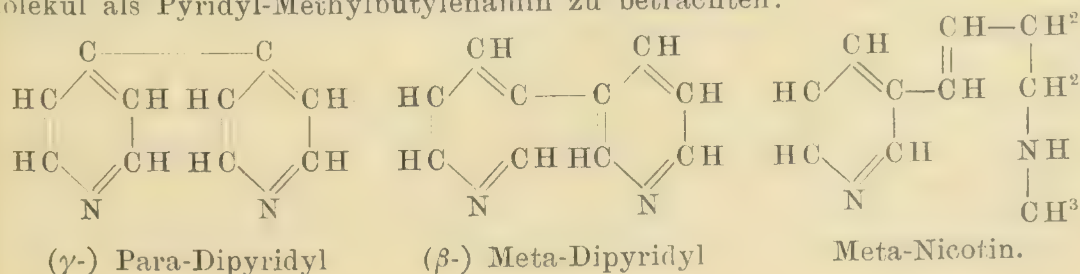
Außer dem naturellen Nicotimin sind folgende, künstlich dargestellte Basen der Formel $C^{10}H^{14}N^2$ bekannt:

Meta-Nicotin: $C^{10}H^{14}N^2$. Wird Nicotin mit der doppelten Menge Benzoylchlorid bis zum Sieden erhitzt, so wird, anscheinend unter Aufspaltung des Pyrrolidinringes, Benzoyl-Meta-Nicotinchlorid: $C^{10}H^{14}N^2Cl.C^7H^5O$, gebildet. Durch Behandlung mit Natriumäthylat wird aus letzterer Verbindung HCl abgespalten und $C^{10}H^{13}N^2.C^7H^5O$ als honiggelbes Öl abgeschieden. Durch 12- bis 24stündiges Erhitzen mit Salzsäure von 25 Proz. auf 100° resultiert aus letzterem Produkt dann Meta-Nicotinhydrochlorid. Das freie Meta-Nicotin bildet ein farbloses, optisch-inaktives, bei 275 bis 278° siedendes Öl, welches in Wasser sehr leicht löslich ist, durch starke Natronlauge jedoch wieder aus dieser Lösung abgeschieden wird. Es riecht schwächer als Nicotin und ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig. Aus den stark alkalisch gemachten Lösungen seiner Salze wird es von Äther nur langsam extrahiert. Das Meta-nicotin ist eine sekundäre Base. Durch Natrium in alkoholischer Lösung wird das Meta-Nicotin zu Hexahydrometanicotin: $C^{10}H^{20}N^2$, Siedep. 248 bis 250°, und zu Octohydrometanicotin: $C^{10}H^{22}N^2$, Siedep. 258 bis 260° reduziert. Das Goldsalz des Meta-Nicotins: $C^{10}H^{14}N^2, 2HCl + 2AuCl^3$, bildet tiefgelbe, bei 160° schmelzende Prismen. Acetyl-Meta-Nicotin entsteht beim Erhitzen von Nicotin mit Essigsäureanhydrid auf 160 bis 170° (Pinner).

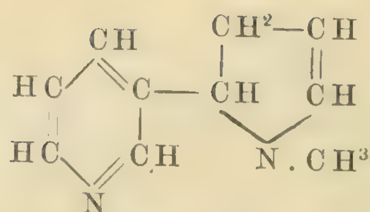
Isonicotin: $C^{10}H^{14}N^2$, entsteht durch Reduktion des Para-Dipyridyls: $C^5H^4N—C^5H^4N$, mittels Zinn und Salzsäure. Das Para-Dipyridyl entsteht neben Dipyridin: $C^{10}H^{10}N^2$, bei der Einwirkung von Natrium auf Pyridin. Es kristallisiert aus heißem Wasser mit 2 Mol. H^2O; wasserhaltig schmilzt es bei 73°, wasserfrei bei 114°. Das Isonicotin bildet eine farblose, kristallinische Masse, welche in reinem Zustande geruchlos ist. Es schmilzt bei 78° und siedet über 260°. Es ist sehr hygroskopisch, zeigt stark alkalische Reaktion und wirkt ätzend auf die Haut. Seine Giftigkeit ist geringer als die des Nicotins. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Isonicotinsäure: $C^5H^4N—CO.OH$ (s. S. 1502), oxydiert (Weidel, Russo).

Nicotidin: $C^{10}H^{14}N^2$, wird durch Reduktion von Meta-Dipyridyl: $C^5H^4N—C^5H^4N$, erhalten. Letzteres entsteht durch Destillation der Dipyridyldicarbonsäure, dem Oxydationsprodukt des Phenanthrolins (s. S. 1539), als eine zerfließliche, bei 68° schmelzende, kristallinische Masse. Das Nicotidin ist ein dickes, hellgelbes, narkotisch riechendes, bei 287 bis 289° siedendes Öl, welches leicht in Wasser und Alkohol, schwer in Äther löslich ist. Es besitzt stark alkalische Reaktion und stark giftige Eigenschaften (Skraup, Vortmann).

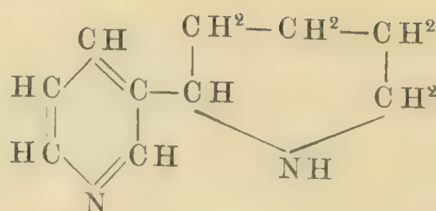
Von den vorstehenden Isomeren des Nicotins ist das Isonicotin als Hexahydro-Para-Dipyridyl, das Nicotidin als Hexahydro-Meta-Dipyridyl anzusehen. Es ist jedoch bisher unbewiesen, ob hierbei, entsprechend dem Übergang des Pyridins in Piperidin (s. S. 1507) die Wasserstoffanlagerung nur an einem der beiden Pyridinkerne erfolgt oder gleichzeitig an beiden. Das Meta-Nicotin ist infolge der Aufspaltung des Pyrrolkernes im Nicotinmolekül als Pyridyl-Methylbutylenamin zu betrachten:



(γ-) Para-Dipyridyl (β-) Meta-Dipyridyl Meta-Nicotin.



Nicoteïn



Nicotimin.

Hymenodictin: $C^{23}H^{40}N^2$, soll sich als ein Homologes des Nicotins in der Rinde von *Hymenodicton excelsum* finden. Beim langsamen Verdunsten seiner ätherischen Lösung soll es als mikrokristallinische Masse erhalten werden, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weinroter Farbe und bronzeartiger Fluoreszenz löst. Das Hydrochlorid und das Platindoppelsalz sind amorph, die Jodäthylverbindung: $C^{23}H^{40}N^2(C^2H^5J)^2$, kristallisiert in langen Nadeln.

Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^2$, welches sich in geringer Menge (0,0004 Proz.) im Besenginster, *Spartium scoparium* (Stenhouse, Mills), sowie in den Samen von *Lupinus luteus* (Willstätter, E. Schmidt) findet, wird in ähnlicher Weise wie das Nicotin dargestellt. Es bildet ein farbloses, dickflüssiges, schwach anilinartig riechendes Öl von äußerst bitterem Geschmack. Das Sparteïn besitzt ein spez. Gew. von 1,02 bei 20° und siedet im Wasserstoffstrome bei 311° (Bamberger). In Wasser ist es nur wenig löslich; die Lösung reagiert stark alkalisch. Das Sparteïn ist linksdrehend: $[\alpha]_D = -16{,}42^0$. In Benzol und Ligroin ist es unlöslich. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht es in Ameisensäure, Oxalsäure, eine Pyridincarbonsäure und andere Stoffe über (Bamberger, Ahrens). In schwefelsaurer Lösung ist das Sparteïn gegen Kaliumpermanganat beständig. Mit Silberoxyd und Wasser 4 Stunden lang auf 175° erhitzt, geht es in CO^2 und Pyridin über (Peratoner). Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung oder bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure, und Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Chloroform, resultiert Oxysparteïn: $C^{15}H^{24}N^2O$; farblose, bei 87,5° schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform mit alkalischer Reaktion löslich sind. Die gleiche Verbindung entsteht auch, wenn Sparteïn in stark schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure in der Wärme oxydiert wird. Hierbei wird ferner Spartyrin: $C^{15}H^{24}N^2$, eine in weißen, spindelförmigen Kristallen sich ausscheidende Base gebildet. Dieselbe schmilzt bei 153 bis 154° und ist in Wasser fast unlöslich. Durch Säuren wird das Spartyrin gelb gefärbt. Neben Oxysparteïn und Spartyrin entsteht noch eine weiße, flockige, bei 158° schmelzende Masse: $C^{15}H^{24}N^2O^4$, die weder basische noch saure Eigenschaften zeigt. Bei erneuter Oxydation mit Chromsäure geht diese Verbindung in eine ähnliche indifferente Substanz der Formel $C^{12}H^{22}N^2O^4$ über (Willstätter, Marx).

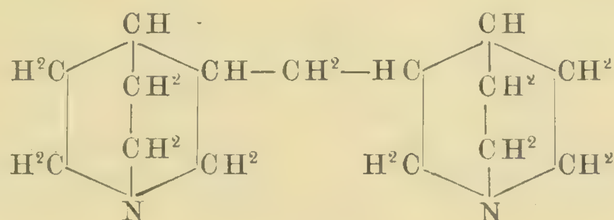
Wirkt H^2O^2 auf Sparteïn ein, so entsteht Dioxysparteïn: $C^{15}H^{26}N^2O^2$, welches aus einem Gemisch von Chloroform und Äther in durchsichtigen, bei 128,5° schmelzenden Prismen kristallisiert. Bleibt Oxysparteïn 12 Wochen lang mit einem großen Überschuß von Wasserstoffsuperoxydlösung in Berührung, so wird eine bei 286° schmelzende Säure: $C^{10}H^{16}NO^2 + 3\,H^2O$(?) gebildet, die sich aus Aceton in wasserhellen Kristallen ausscheidet. Dioxysparteïn soll bei 5 stündigem Erhitzen mit starker Salzsäure auf 200° in eine ölige Base: $C^{15}H^{24}N^2$, verwandelt werden, welche auch durch direkte Einwirkung von Chlorkalklösung auf Sparteïn entsteht (Ahrens).

Zinn und Salzsäure reduzieren das Sparteïn nicht. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 200° soll CH^3J und eine bei 276° siedende Base:

$C^{14}H^{24}N^2$, gebildet werden (Ahrens). Jod scheidet aus alkoholischer Sparteïnlösung ein in grünen Nadeln kristallisierendes Perjodid: $C^{15}H^{26}N^2, J^2, HJ$, ab. Bei der Destillation mit Ätzkalk liefert das Sparteïn, neben anderen Produkten, γ-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$, beim Leiten durch ein rotglühendes Rohr Pyridin, γ-Picolin, Ammoniak, Blausäure, Äthylen, Propylen usw. Wird Sparteïn mit Zinkstaub und Zinkoxyd destilliert, so wird Diäthylmethylamin: $(C^2H^5)^2CH^3N$, Pyridin, α-Picolin und α-, β-, α'-Trimethylpyridin: $C^5H^2(CH^3)^3N$, gebildet (Ahrens).

Die Salze des Sparteïns — dasselbe ist eine zweisäurige Base — zeigen nur zum Teil Kristallisationsfähigkeit. Das Platindoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + PtCl^4 + 2H^2O]$, bildet rhombische, bei 239° schmelzende Kristalle, das Golddoppelsalz: $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + 2AuCl^3]$, scheidet sich bei direkter Fällung einer Sparteïnsalzlösung mit Goldchlorid als ein kristallinischer, bei 193 bis 194° schmelzender Niederschlag aus. Durch Umkristallisieren aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser geht dieser Niederschlag in glänzende, bei 183 bis 184° schmelzende, goldgelbe Nadeln einer Verbindung $[C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + 2AuCl^3] + [C^{15}H^{26}N^2, 2HCl + AuCl^3]$ über.

Die beiden Stickstoffatome des Sparteïns sind tertiär gebunden. Je nach den Versuchsbedingungen addiert dasselbe ein oder zwei Mol. Jodalkyl. Mit CH^3J und C^2H^5J liefert es zwei stereoisomere Monoalkyljodide, welche sich besonders in der Stärke des Drehungsvermögens unterscheiden. Die Struktur des Sparteïns kommt nach Moureu und Valeur durch nachstehende Formel zum Ausdruck:



Sparteïn.

Das Sparteïnsulfat: $C^{15}H^{26}N^2, H^2SO^4$, ist gegen Herzleiden arzneilich empfohlen worden. Es bildet durchscheinende, farblose Kristalle, die sich leicht in Wasser mit saurer Reaktion lösen. Der Wassergehalt des Sparteïnsulfats ist ein wechselnder; es kristallisiert wasserfrei, mit 3, 5 und 8 Mol. H^2O. Sparteïnhydrojodid: $C^{15}H^{26}N^2, HJ$, kristallisiert in glänzenden, in Wasser nur mäßig löslichen Tafeln.

Als **Capsicin** (?) ist zeitweilig ein flüchtiges, coniinartig riechendes Alkaloid bezeichnet, welches nach Felletar und Thresh im Spanischen Pfeffer (*Capsicum annuum* und *C. fastigiatum*) enthalten sein soll. Die Kenntnis dieser Base ist jedoch vorläufig eine sehr lückenhafte. Das Hydrochlorid derselben soll eine kristallinische Masse bilden, deren Lösung durch die allgemeinen Alkaloidreagentien gefällt wird. Froehdesches Reagens gibt damit keine Reaktion (Dragendorff). Nach Th. Pabst ist der bisweilen in Spuren auftretende alkaloidartige Stoff der Früchte von *Capsicum annuum* nicht als normaler Bestandteil derselben, sondern als ein Zersetzungsprodukt, welches erst beim Lagern der Früchte oder bei der Einwirkung chemischer Agentien darauf entsteht, zu betrachten. Vgl. auch Capsaicin.

Aribin: $C^{23}H^{20}N^4 + 8H^2O$, ist in der zum Rotfärben der Wolle benutzten Rinde von *Arariba rubra*, eines brasilianischen, vielleicht den Cinchoneen verwandten Baumes, enthalten (Rieth). Zur Darstellung scheidet man aus dem mit schwefelsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszuge, nach annähernder Neutralisation mit Natriumcarbonat, den Farbstoff durch Blei-

acetat ab, entbleit das Filtrat durch H^2S, übersättigt es hierauf mit Soda und schüttelt es mit Äther aus. Aus der ätherischen Lösung wird alsdann die Base durch Salzsäure als Hydrochlorid abgeschieden, letzteres durch Umkristallisation und Fällen durch starke Salzsäure gereinigt, schließlich durch Sodalösung zersetzt und die freie Base durch Äther ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich in der Wärme das Aribin in wasserfreien, glänzenden, rhombischen Kristallen: $C^{23}H^{20}N^4$, aus, dagegen bilden sich beim freiwilligen, langsamen Verdunsten wasserhaltige, leicht verwitternde, meist hohle, schmale Prismen: $C^{23}H^{20}N^4 + 8H^2O$, die bei 100⁰ ihr Kristallwasser verlieren. Das Aribin löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther. Es ist eine starke Base, deren Salze meist kristallisierbar sind. Die Lösung des Hydrochlorids wird durch starke Salzsäure und andere Säuren gefällt.

Conessin oder **Wrightiin:** $C^{12}H^{20}N$ (?) (Polstorff), findet sich in der Rinde und in den Samen (0,6 Proz.) von *Wrightia antidysenterica* (Stenhouse, Haines, Warnecke), sowie in der Rinde (0,13 Proz.) und in den Samen (0,1 Proz.) von *Holarrhena africana* (Polstorff, Schirmer). Zur Darstellung der Base werden die zerkleinerten Materialien wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser ausgezogen, aus den konzentrierten Auszügen zunächst durch wenig Ammoniak färbende Substanzen gefällt, und hierauf wird durch überschüssiges Ammoniak das Alkaloid selbst abgeschieden. Nach dem Behandeln der essigsauren Lösung mit Tierkohle wird alsdann die Base von neuem mit Ammoniak gefällt und schließlich aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Das Conessin bildet zarte, weiße, seidenglänzende, bei 121,5⁰ schmelzende Nadeln, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther löslich sind. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich ohne Färbung, erwärmt man jedoch die Lösung in 8 Tropfen Schwefelsäure auf 90 bis 100⁰, so nimmt sie goldgelbe, dann bräunliche und dann smaragdgrüne Farbe an. Nach dem Erkalten tritt auf Zusatz von 4 bis 5 Tropfen Wasser eine kornblumenblaue Färbung auf (noch bei $1/2$ mg). Die farblose Lösung des Conessins in 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz einer Spur Salpetersäure goldgelb und schließlich vom Rande her smaragdgrün (noch bei $1/10$ mg). Jodsäure wird von dem Conessin unter Abscheidung von Jod reduziert (Warnecke).

Das salzsaure, schwefelsaure und oxalsaure Conessin, sowie das Gold-, Platin- und Quecksilberchloriddoppelsalz desselben sind kristallisierbar.

Jodsäure oxydiert das Conessin in schwefelsaurer Lösung zu Oxyconessin: $C^{12}H^{21}NO$ (Oxywrightiin) (Warnecke). Letzteres bildet farblose, bei 294⁰ schmelzende Nadeln, welche sehr wenig in Wasser, Äther und Petroleumäther löslich sind. Es reagiert stark alkalisch und schmeckt intensiv bitter. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Oxyconessin farblos. Wird die Lösung in 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf 90 bis 100⁰ erwärmt, so nimmt sie gelbe und allmählich violette Farbe an. Durch Zusatz einer Spur konzentrierter Salpetersäure wird die Lösung des Oxyconessins in 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure goldgelb und dann orangerot gefärbt. Auch die Salze und Doppelsalze des Oxyconessins sind kristallisierbar. Conessin und Oxyconessin sind tertiäre Basen.

Calycanthin: $C^{11}H^{14}N^2$, ist in einer Menge von etwa 2 Proz. in dem Samen von *Calycanthus glaucus* enthalten. Zur Darstellung desselben werden die Samen zunächst durch Ausziehen mit Petroleumäther von Fett befreit und alsdann mit heißem Alkohol extrahiert. Das alkoholische Extrakt wird hierauf mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, aus der filtrierten Lösung das Alkaloid mit Kalilauge gefällt und schließlich aus verdünntem

Aceton umkristallisiert. Das Calycanthin bildet farblose, orthorhombische, bei 216 bis 218° schmelzende Pyramiden. Dasselbe enthält ½ Mol. Kristallwasser, welches bei 125° abgegeben wird. Das wasserfreie Alkaloid schmilzt bei 243 bis 244°. Das Calycanthin schmeckt bitter und reagiert gegen Lackmus schwach alkalisch. In Wasser ist es schwer löslich; von Alkohol, Äther, Chloroform und besonders von Aceton und Pyridin wird es leicht gelöst. Das Calycanthin fungiert in seinen Salzen, welche gut kristallisierbar sind, als eine einsäurige Base. Von den beiden Stickstoffatomen ist eines sekundär gebunden, das andere als $N.CH^3$-Gruppe vorhanden. Das Calycanthin wirkt reduzierend. Mit Salpetersäure liefert es eine schön grüne Färbung. Vanadinschwefelsäure ruft eine blutrote, Froehdesches Reagens eine gelbe, nach Verlauf einer Stunde in Rot übergehende Färbung hervor (H. M. Gordin).

Isocalycanthin: $C^{11}H^{14}N^2$, welches von Gordin aus einer anderen Sendung von Calycanthussamen isoliert wurde, unterscheidet sich von dem Calycanthin durch den Schmelzp., sowie dadurch, daß es sein Kristallwasser (½ Mol.), auch im Vakuum, nicht ohne Zersetzung vollkommen abgibt. Das Isocalycanthin wird wasserfrei erhalten durch Lösen der kristallwasserhaltigen Base in Chloroform, Trocknen dieser Lösung durch K^2CO^3 und Verdunsten derselben im Vakuum. Dicke, bei 235 bis 236° schmelzende Prismen. Auch die Salze des Isocalycanthins unterscheiden sich zum Teil im Kristallwassergehalt und im Schmelzp. von denen des Calycanthins.

Über das Piperidin s. S. 1507, über das Jaborin und andere sauerstofffreie Zersetzungsprodukte sauerstoffhaltiger Alkaloide s. dort.

II. Sauerstoffhaltige Alkaloide.

Die sauerstoffhaltigen Pflanzenbasen bilden meist feste, kristallisierbare, nicht unzersetzt flüchtige Stoffe.

Strychnosbasen.

In den verschiedenen Strychnosarten sind bis jetzt neun Alkaloide aufgefunden worden: Das Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, das Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, das Tubo-Curarin: $C^{19}H^{21}NO^4$, das Curin: $C^{18}H^{19}NO^3$, das Curarin: $C^{19}H^{26}N^2O^2$, das Protocurin: $C^{20}H^{23}NO^3$, das Protocuridin: $C^{19}H^{21}NO^3$, das Protocurarin: $C^{19}H^{25}NO^2$, und das Akazgin.

Strychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2$.

Molekulargewicht: 334 (*334,20 = 16*).

(In 100 Teilen, C: 75,41; H: 6,63; N: 8,38; O: 9,58.)

Strychninum.

Geschichtliches. Das Strychnin wurde i. J. 1818 von Pelletier und Caventou in den Ignatiusbohnen, den Samen von *Strychnos Ignatii*, entdeckt. Später wurde es von denselben Forschern in den Samen von *Strychnos nux vomica*, ferner in der von dem gleichen Baume abstammenden, sogenannten falschen Angosturarinde, sowie in dem Schlangenholz (von *Strychnos colubrina*) und in der Wurzelrinde von *Strychnos Tieuté*, bezüglich dem daraus dargestellten Pfeilgift, aufgefunden. Die Zusammensetzung des Strychnins ermittelten Liebig, Regnault, Gerhardt, Nicholson und Abel. Mit der Erforschung seiner Konstitution beschäftigten sich Loebisch, Schoop u. a., sowie in jüngster Zeit mit besonderem Erfolg J. Tafel, A. Pictet und H. Leuchs.

Vorkommen. Das Strychnin findet sich meist gemeinsam mit dem Brucin (siehe dort), und zwar gebunden an Äpfelsäure und Kaffeegerbsäure (Chlorogensäure), in den verschiedenen Teilen zahlreicher Strychnosarten vor. Die Ignatiusbohnen enthalten meist etwa $1^1/_2$ Proz. Strychnin und etwa $^1/_2$ Proz. Brucin; die Samen der *Strychnos nux vomica*, die Brechnüsse oder Krähenaugen, 0,9 bis 1,9 Proz. Strychnin und 0,7 bis 1,5 Proz. Brucin. Im Mittel beträgt der Alkaloidgehalt (Srychnin + Brucin) der Strychnossamen 2,5 Proz.; das Mengenverhältnis von Brucin : Strychnin schwankt zwischen 62 : 38 und 54 : 46. Die Rinde von *Strychnos nux vomica* enthält 1,6 Proz. (Beckurts), das Holz 0,3 Proz. (Flückiger) Alkaloide; in den Blättern soll nach Hooper nur 0,33 Proz. Brucin und kein Strychnin vorkommen. Bei der Keimung sollen nach Heckel die Alkaloide aus den Strychnossamen verschwinden. Die Wurzel der westafrikanischen *Strychnos Icaja* enthält nur Strychnin und kein Brucin (Heckel, Schlagdenhauffen). Die als Legé oder Dedáng von den Javanesen als Gift und als Arzneimittel angewendete Droge unbekannter Abstammung soll nach Wefers Bettink 12 bis 17 Proz. Strychnin enthalten. Dagegen enthalten die Samen von *Strychnos potatorum, Str. Brachia, Str. innocua, Str. Pseudo-quina, Str. spinosa, Str. laurina, Str. monosperma* und anderen Strychnaceen weder Strychnin noch Brucin.

Darstellung. Zur Gewinnung des Strychnins dienen fast ausschließlich die Samen von *Strychnos nux vomica*. Um dieselben zu zerkleinern, werden sie in Anbetracht ihrer zähen, hornartigen Beschaffenheit entweder mit heißem Wasser aufgeweicht und dann zwischen Walzen zerquetscht, oder sie werden nach schwachem Rösten geraspelt oder gepulvert. Die auf die eine oder die andere Weise zerkleinerten Brechnüsse werden alsdann 3 mal mit etwa der 5 fachen Menge Alkohol von 40 Vol.-Proz. ausgekocht, die erzielten Auszüge miteinander gemischt, nach dem Absetzen filtriert und durch Destillation von Alkohol befreit. Hierauf fügt man unter Umrühren so viel Bleizuckerlösung zu, daß durch weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr entsteht, filtriert alsdann, entfernt das überschüssige Bleiacetat durch Schwefelwasserstoff oder Natriumsulfat, dampft die abermals filtrierte Flüssigkeit auf die Hälfte des Gewichtes der angewendeten Brechnüsse ein und fügt schließlich Natronlauge oder gebrannte Magnesia bis zur deutlich alkalischen Reaktion zu. Nach mehrtägigem Stehen und öfterem Umrühren sammelt man die ausgeschiedenen Basen, wäscht sie mit wenig kaltem Wasser, preßt sie aus, trocknet sie und kocht die Masse abermals mit Alkohol von 80 Vol.-Proz. aus. Von den filtrierten, miteinander gemischten Auszügen wird hierauf der größte Teil des Alkohols abdestilliert und die rückständige Flüssigkeit der Kristallisation überlassen. Es scheidet sich sodann die Hauptmenge des Strychnins aus, während das leichter lösliche Brucin in der Mutterlauge verbleibt. Die ausgeschiedenen Strychninkristalle werden hierauf gesammelt, mit wenig verdünntem Alkohol (von etwa 40 Vol.-Proz.) nachgewaschen und schließlich aus kochendem Alkohol von 90 Vol.-Proz. unter Anwendung von etwas Tierkohle umkristallisiert. Die Mutterlaugen dienen zur Darstellung von Brucin (s. dort).

Eigenschaften. Das Strychnin kristallisiert aus Weingeist in farblosen, wasserfreien, vierseitigen Säulen des rhombischen Systems von 1,359 spez. Gew. Beim raschen Verdampfen oder beim schnellen Abkühlen scheidet es sich als ein weißes, körnig-kristallinisches Pulver ab. Beim Fällen einer verdünnten salzsauren Lösung mit Ammoniak scheint sich zunächst ein Strychninhydrat abzuscheiden, welches jedoch bald in die wasserfreie Base übergeht. Nur in sehr geringen Mengen läßt es sich ohne Zersetzung schmelzen und sogar zum Teil sublimieren. Der Schmelzp. des Strychnin

liegt bei 265 bis 266°. Es löst sich in etwa 6660 Tln. kalten und in etwa 2500 Tln. kochenden Wassers auf zu einer alkalisch reagierenden und stark bitter schmeckenden, äußerst giftig wirkenden Flüssigkeit. Der bittere Geschmack der wässerigen Strychninlösung ist noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 deutlich warnehmbar. In absolutem Alkohol und in absolutem Äther ist es so gut wie unlöslich. An Alkohol von 90 bis 91 Vol.-Proz. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur 160 Tle., bei Siedehitze 12 Tle. zur Lösung. Am leichtesten löst es sich in Chloroform, bei 15° 1 : 6; Amylalkohol löst nur 0,55 Proz., Benzol nur 0,607 Proz., offizineller Äther nur 0,08 Proz., Schwefelkohlenstoff nur 0,2 Proz., Glycerin nur 0,33 Proz. (Dragendorff, Crespi). In Aceton, in ätherischen Ölen und in Petroleumäther ist das Strychnin nur sehr wenig löslich. Die alkoholische Lösung desselben lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab.

Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt es (gegen 264°), entzündet sich dann und verbrennt unter Zurücklassung voluminöser Kohle. Konzentrierte Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einwirkung, beim Erwärmen tritt Braunfärbung ein. Wird Strychnin mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° erhitzt, so entsteht Strychninsulfosäure: $C^{21}H^{21}N^2O^2(SO^3H)$, als eine amorphe, nicht giftige, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Masse. Bei 150° wird Strychnindisulfosäure: $C^{21}H^{20}N^2O^2(SO^3H)^2$, als amorphe, in Wasser leicht lösliche Masse gebildet (Stöhr).

Reiner wird die Strychninmonosulfosäure erhalten, wenn man 2 g Strychninpulver in 160 ccm Wasser suspendiert, bei 50° SO^2 bis zur Lösung einleitet, alsdann 14 g feingepulverten Braunstein einträgt und hierauf SO^2 weiter bis zum Verschwinden desselben zuführt. Beim Erkalten scheidet sich die Sulfosäure: $C^{21}H^{21}N^2O^2(SO^3H) + 4H^2O$, in farblosen, schwer löslichen, hygroskopischen Nadeln aus. Dieselbe liefert mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die Strychninreaktion (Leuchs, Schneider).

Konzentrierte Salpetersäure färbt das Strychnin gelb infolge der Bildung von Nitrostrychninen. Wird eine alkoholische Lösung von Strychnin oder Strychninnitrat mit nicht zuviel konzentrierter Salpetersäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten salpetersaures α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2, HNO^3$, als gelbes Pulver aus. Das aus dem Nitrat abgeschiedene α-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, kristallisiert in orangegelben, bei 226° schmelzenden Blättchen (Claus, Glassner). Wird Strychnin mit der 40fachen Menge Salpetersäure von 5 Proz. 3 Stunden lang gekocht, so scheiden sich gelbe, nadelförmige Kristalle von Kakostrychnin, dem Nitrat des Dinitrostrychninhydrats: $C^{21}H^{22}N^2O^3(NO^2)^2, HNO^3$, aus. Aus der Lösung in heißem Wasser scheidet Natriumacetat das Dinitrostrychninhydrat: $C^{21}H^{22}N^2O^3(NO^2)^2$, in feinen, schwefelgelben Nadeln ab (Tafel). Die Kristalle des Kakostrychnins lösen sich in alkoholischer Kalilauge mit violetter, in wässeriger Kalilauge mit roter Farbe (Claus). Auch beim Kochen von Strychninsalzlösung mit Kaliumnitrit werden anscheinend gelb und rot gefärbte Nitroderivate des Strychnins (nach Schützenberger Tetra- und Pentaoxystrychnin: $C^{21}H^{28}N^2O^6$ und $C^{21}H^{28}N^2O^7$?) gebildet. Durch Lösen von 1 Tl. Strychnin in 5 Tln. rauchender Salpetersäure bei — 10°, Eingießen der Lösung in Eiswasser und Zerlegen des ausgeschiedenen Nitrats mit Ammoniak wird ein gegen 205° schmelzendes β-Dinitrostrychnin: $C^{21}H^{20}(NO^2)^2N^2O^2$, gebildet, welches aus Alkohol in gelben Prismen kristallisiert (Henriot). Wird Strychninnitrat in die 10fache Menge rauchender Schwefelsäure allmählich eingetragen, die Lösung nach 8tägigem Stehen mit Wasser verdünnt und dann mit Ammoniak gefällt, so entsteht Mononitrostrychnin: $C^{21}H^{21}(NO^2)N^2O^2$, welches aus verdünntem Alkohol in gelben,

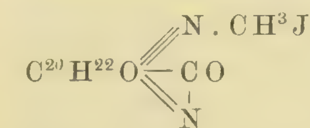
bei 225° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure geht letzteres in Amidostrychnin: $C^{21}H^{21}(NH^2)N^2O^2$, durch einstündiges Erwärmen mit verdünnter Kalilauge im Wasserbade in Xanthostrychnol: $C^{21}H^{21}N^3O^4 + 2H^2O$ (kleine gelbe Säulen), über (Loebisch, Schoop). Wird Strychnin mit der 40fachen Menge Salpetersäure von 20 Proz. 72 Stunden lang gekocht, so wird neben CO^2, Oxalsäure und Pikrinsäure, Dinitrostrychnolcarbonsäure: $C^9H^4NO^2(NO^2)^2—CO.OH$, gebildet. Letztere kristallisiert in blaßgelben Nadeln, die sich bei 300° zum Teil in Dinitrostrychnol: $C^9H^5NO^2(NO^2)^2$, verwandeln. Schwer lösliches, schwach gelb gefärbtes Pulver, welches den Charakter einer schwachen Säure besitzt (Tafel).

Wird die Lösung des Strychnins in mäßig konzentrierter Schwefelsäure mit Substanzen in Berührung gebracht, welche leicht Sauerstoff abgeben, wie z. B. Kaliumdichromat, Chromsäureanhydrid, Kaliumpermanganat, Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ceroxyduloxyd, so entsteht eine sehr charakteristiche blauviolette Färbung (s. unten). Beim Kochen mit Salzsäure von 1,12 spez. Gew. erleidet das Strychnin keine bemerkbare Veränderung, fügt man jedoch der kochenden Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure zu, so tritt zunächst eine gelbe, dann eine blutrote Färbung auf. Wird eine erwärmte Lösung von Strychnin in überschüssiger verdünnter Salzsäure mit einem Körnchen Zink oder Natriumamalgam und nach dem Aufhören der Gasentwickelung mit etwas Eisenchloridlösung versetzt, so tritt eine gelbrote Färbung ein (Tafel).

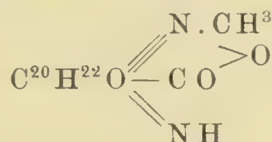
Chlor führt das Strychnin in salzsaurer wässeriger Lösung in Monochlorstrychnin: $C^{21}H^{21}ClN^2O^2$, Dichlorstrychnin: $C^{21}H^{20}Cl^2N^2O^2$, und in Trichlorstrychnin: $C^{21}H^{19}Cl^3N^2O^2$, über. Letztere Verbindung entsteht auch bei der Einwirkung von PCl^5 auf Strychnin. Versetzt man eine salzsaure, wässerige Strychninsalzlösung mit Brom, so entsteht ein harzartiger Niederschlag, während Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, in Lösung bleibt, welches durch Ammoniak als weißer, aus Alkohol in Tafeln oder Nadeln kristallisierender Niederschlag gefällt wird. Leichter wird letztere Verbindung erhalten durch Einwirkung von 2 Atomen Brom (als Bromwasser) auf eine verdünnte Lösung von 1 Mol. bromwasserstoffsaurem Strychnin und Fällen der hierdurch erzielten farblosen Lösung durch Ammoniak. Das Monobromstrychnin schmilzt bei 222°. Läßt man unter obigen Bedingungen 6 Atome Brom (als Bromwasser) einwirken, so resultiert ein gelber Niederschlag von Monobromstrychnindibromid: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2Br^2$, dessen alkoholische Lösung beim Verdunsten farblose Kristalle von bromwasserstoffsaurem Monobromstrychnin: $C^{21}H^{21}BrN^2O^2$, HBr, liefert (Beckurts). Trägt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff in eine kalt gesättigte alkoholische Strychninlösung ein, so tritt zunächst eine Gelbfärbung und alsdann die Ausscheidung eines gelben Niederschlags: $C^{21}H^{22}N^2O^2.Br^2$, ein. Beim Zusammenreiben von Strychnin mit Jod entsteht eine rotbraune Masse, die aus einem Gemisch von jodwasserstoffsaurem Strychnin und Strychninperjodid zu bestehen scheint. Das Strychninperjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, J^2, HJ, wird in violett gefärbten, säulenförmigen Kristallen erhalten, wenn man den durch Jodkaliumlösung oder Jodlösung in Strychninsulfatlösung entstehenden Niederschlag in Alkohol löst und die Lösung verdunsten läßt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen diese Kristalle bei vertikaler Stellung ihrer Achse zur Polarisationsebene fast weiße Farbe, dagegen erscheinen sie fast schwarz gefärbt, wenn ihre Längsachse parallel mit der Polarisationsebene liegt (Herapath, Jörgensen). Ein Strychnindijodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2.J^2$, entsteht in kleinen, scharlachroten Kristallen beim Eintragen einer konzen-

trierten Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in eine heiße Lösung von Strychnin in Alkohol von 95 Proz.

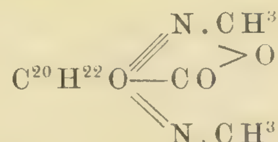
In seinem Verhalten gegen Alkyljodide charakterisiert sich das Strychnin als ein tertiäres Monamin. Jodmethyl verbindet sich damit bei 100° zu kristallisierbarem Strychninmethylammoniumjodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2 . CH^3J$, aus welchem durch Silberoxyd das leicht lösliche, nicht kristallisierende Strychninmethylammoniumhydroxyd: $C^{21}H^{22}N^2O^2 . CH^3 . OH$, gebildet wird. Läßt man dieses stark alkalisch reagierende Liquidum 5 Tage lang stehen, so resultieren beim Eindampfen glänzende Kristalle von Methylstrychnin: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2 + 5 H^2O$, oder $C^{21}H^{23}(CH^3)N^2O^3 + 4 H^2O$. Letzteres ist in Wasser leicht löslich, schmeckt nicht bitter, wirkt aber ähnlich wie Strychnin. Löst man dasselbe in verdünnter Schwefelsäure und setzt sofort etwas Kaliumdichromat zu, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag. In seinen sonstigen Reaktionen gleicht das Methylstrychnin der Strychninsäure (s. unten). Durch Kochen mit Methylalkohol und Jodmethyl am Rückflußkühler geht es in Methylstrychninmethyljodid: $C^{21}H^{21}(CH^3)N^2O^2 . CH^3J$, über, welches beim Erwärmen mit feuchtem Silberoxyd in das in heißem Wasser und in Alkohol leicht lösliche Dimethylstrychnin: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2 + 7 H^2O$, oder $C^{21}H^{22}(CH^3)^2N^2O^3 + 6 H^2O$, verwandelt wird. Jodmethyl führt das Dimethylstrychnin in Dimethylstrychniumethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)^2N^2O^2 . CH^3J$, über, aus welchem Trimethylstrychnin jedoch nicht zu erhalten ist (Tafel). Das Methyl- und das Dimethylstrychnin werden von Tafel als betainartige Verbindungen aufgefaßt:



Strychninmethyljodid



Methylstrychnin

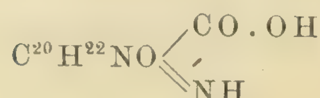


Dimethylstrychnin.

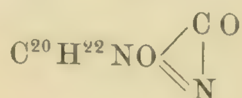
Beim Erhitzen des Strychnins mit Kalihydrat werden neben geringen Mengen von Indol: C^8H^7N, Chinolin und verwandte Basen gebildet. Durch Erhitzen von Strychnin mit Natronkalk entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, und Carbazol: $C^{12}H^9N$ (s. S. 1232). Wird Strychnin mit Ätzkalk geglüht, so entstehen β-Methylpyridin: $C^5H^4(CH^3)N$, Skatol: C^9H^9N, Ammoniak, Äthylamin, Wasserstoff, Äthylen und wahrscheinlich β-Äthylpyridin: $C^5H^4(C^2H^5)N$. Bei der trockenen Destillation des Strychnins entweichen Wasserstoff, Ammoniak, Äthylen, Acetylen und wenig Carbazol: $C^{12}H^9N$. Beim Erhitzen von 1 Tl. Strychnin mit 10 Tln. Zinkstaub bis zur Schmelzhitze des Bleies wird unter Wasserstoffentwickelung eine gelbe, ölige Verbindung, $C^{21}H^{22}N^2O$, gebildet, bei Rotglut entstehen dagegen Wasserstoff, Ammoniak, Äthylen, Acetylen und Carbazol: $C^{12}H^9N$ (Loebisch, Schoop, Stoehr).

Wird das Strychnin (10 g) mit einer Lösung von Natrium (1 g) in absolutem Alkohol (10 ccm) 12 Stunden lang im Wasserbade auf 50 bis 55° erwärmt und hierauf der Alkohol nach Zusatz von Wasser (200 g) verjagt, so scheidet sich aus der vom unveränderten Strychnin abfiltrierten Flüssigkeit, nach Zusatz von Essigsäure bis zur sauren Reaktion, Strychninsäure (Strychnol): $C^{21}H^{24}N^2O^3 + 4 H^2O$, in mikroskopischen Kristallen aus. Das Strychnol ist schwer löslich in Wasser und in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge; es liefert mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure direkt keine Strychninreaktion. Wird das Strychnol dagegen mit verdünnter Kaliumdichromatlösung übergossen und dann verdünnte Schwefelsäure zugetropft, so tritt eine intensiv braunrote Färbung auf. Löst man das Strychnol zunächst in einem Tropfen verdünnter Schwefelsäure, erwärmt hierauf, fügt

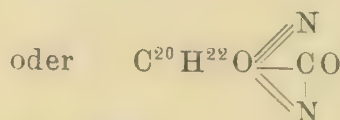
dann konzentrierte Schwefelsäure und nach dem Erkalten ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt die blauviolette Strychninreaktion ein. Nach dem Lösen in verdünnter Salpetersäure ruft konzentrierte Schwefelsäure eine Rotfärbung hervor. Beim Erhitzen auf 190° im Wasserstoffstrome oder bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren geht die Strychninsäure (Strychnol) wieder in Strychnin über (Loebisch, Schoop, Tafel):



Strychninsäure



oder



Strychnin.

Durch 40stündiges Erhitzen mit gesättigter Barythydratlösung auf 130 bis 140° geht das Strychnin in die der Strychninsäure in dem Äußeren und in den Reaktionen sehr ähnliche Isostrychninsäure (Dihydrostrychnin): $C^{21}H^{24}N^2O^3$, H^2O, über, die sich jedoch nicht wieder in Strychnin verwandeln läßt (Gal, Étard, Tafel). Das Anhydrid der Isostrychninsäure, das Isostrychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2 + 3\,H^2O$, wird gebildet beim Erhitzen von Strychnin mit Wasser auf 160 bis 180°; lange, bei 214,5° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in heißem Wasser mit alkalischer Reaktion lösen. Mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert Isostrychnin eine violette Färbung. Das Isostrychnin ist ein dem Curare ähnliches Gift (A. Pictet, Bacovescou).

Wird 1 Tl. fein gepulvertes Strychnin mit 10 Tln. Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. auf dem Wasserbade gelinde erwärmt, so löst es sich allmählich auf. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich Strychninoxyd: $C^{21}H^{22}N^2O^3 + 3\,H^2O$ oder $C^{21}H^{22}NO^2:N:O + 3\,H^2O$, in großen, farblosen, bei 199° schmelzenden Prismen aus. Das Strychninoxyd ist in Wasser ziemlich leicht mit neutraler Reaktion löslich. Dasselbe liefert mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat die Reaktion des Strychnins (A. Pictet, M. Mattisson).

In Acetonlösung wird das Strychnin durch $KMnO^4$ in Strychninonsäure: $C^{21}H^{20}N^2O^6 + 2\,H^2O$, und Dihydrostrychninonsäure: $C^{21}H^{22}N^2O^6$, übergeführt. 20 g Strychninpulver werden hierzu mit 800 ccm Aceton und 29 g $KMnO^4$, welches in 4 Portionen in Zwischenräumen von je 2 Stunden zugefügt wird, bis zur Entfärbung geschüttelt. Der gebildete Niederschlag wird alsdann abgesaugt und nach dem Trocknen mit Wasser ausgezogen. Die hierdurch erhaltene Lösung wird hierauf mit einer äquivalenten Menge Salzsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Chloroform ausgeschüttelt. Der Chloroformauszug wird dann verdunstet und der Rückstand aus siedendem Wasser umkristallisiert, wobei Dihydrostrychninonsäure ungelöst bleibt.

Die Strychninonsäure bildet farblose, bei 265 bis 267° schmelzende Prismen. Die Dihydrostrychninonsäure, welche nur in sehr geringer Menge bei dieser Oxydation entsteht, bildet farblose, sehr kleine, rechteckige Täfelchen. Durch Reduktion in schwachsaurer Lösung mit Natriumamalgam geht die Strychninonsäure in Strychninolsäure: $C^{21}H^{22}N^2O^6 + 3\,H^2O$, über; lange, bei 238° schmelzende Nadeln. Durch verdünnte Ätzalkalien wird letztere Säure gespalten in Glycolsäure: $C^2H^4O^3$, und in Strychninolon: $C^{19}H^{18}N^2O^3$, eine neutrale, in glänzenden Blättchen vom Schmelzp. 228 bis 231° kristallisierende Verbindung (Leuchs).

Wird alkoholische Strychninlösung mit gelbem Schwefelammonium versetzt, oder bei Luftzutritt mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so scheiden sich allmählich gelbrote, nadelförmige Kristalle der Verbindung $C^{21}H^{22}N^2O^2 \cdot H^2S^6$ ab (A. W. Hofmann, E. Schmidt).

Wird die Lösung eines Strychninsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in der Kälte bis zur Rotfärbung versetzt, so entsteht nach Henriot eine

amorphe, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Säure $C^{11}H^{11}NO^{3} + H^{2}O$ (?). Durch Chromsäure und Schwefelsäure wird das Strychnin zu einer Säure der Formel: $C^{16}H^{18}N^{2}O^{4} + 2H^{2}O$ oxydiert. Letztere bildet glänzende Kristalle, die bei 105⁰ wasserfrei werden und dann bei 263 bis 264⁰ schmelzen (Hanssen).

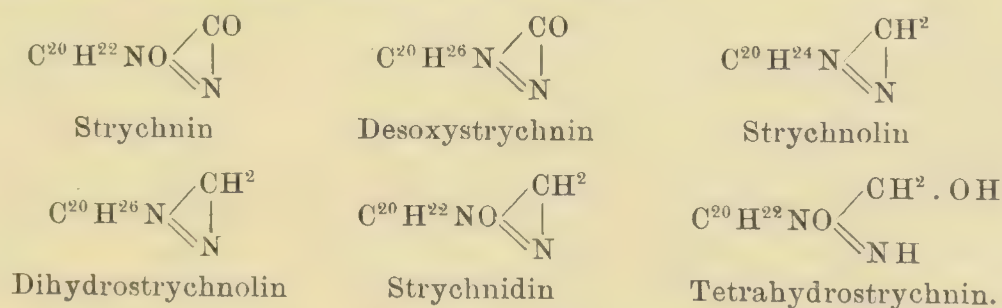
Desoxystrychnin: $C^{21}H^{26}N^{2}O + 3H^{2}O$, wird gebildet bei 18stündigem Kochen von Strychnin (50 g) mit rotem Phosphor (35 g) und Jodwasserstoffsäure von 1,98 spez. Gew. (300 g), und schließlichem Abdestillieren der Jodwasserstoffsäure im Vakuum. Dem Rückstand wird alsdann das Desoxystrychninhydrojodid durch siedendes Wasser entzogen und aus dieser Lösung die Base durch Natronlauge abgeschieden. Giftiges Kristallpulver, welches in Wasser fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol ist. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat liefert es eine blauviolette Färbung. Wasserfrei schmilzt es bei 172⁰. Durch Reduktion mit Natrium in siedender Amylalkohollösung geht das Desoxystrychnin in Strychnolin: $C^{21}H^{26}N^{2} + H^{2}O$, über. Kleine, bei 175 bis 178⁰ schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Kaliumdichromat- und Eisenchloridlösung färben die Lösung des Strychnolins in verdünnten Säuren fuchsinrot.

Wird das Desoxystrychnin der elektrolytischen Reduktion unterworfen, so wird es in Dihydrostrychnolin: $C^{21}H^{28}N^{2}$, verwandelt. Farblose, bei 129⁰ schmelzende Prismen, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther. Gibt ähnliche Reaktionen wie das Strychnolin.

Tetrahydrostrychnin: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{2}$, wird neben Strychnidin: $C^{21}H^{24}N^{2}O$, bei der elektrolytischen Reduktion von Strychnin in stark schwefelsaurer Lösung gebildet. Die Trennung dieser Basen geschieht durch warmes Wasser, in welchem das Tetrahydrostrychnin löslich, das Strychnidin fast unlöslich ist. Das Tetrahydrostrychnin kristallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. $C^{2}H^{5}.OH$ in farblosen Prismen, die alkoholfrei bei 202⁰ schmelzen. Das Strychnidin bildet farblose, bei 250,5⁰ schmelzende Nadeln.

Tetrahydrostrychnin und Strychnidin sind starke Krampfgifte. Mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat geben sie keine Strychninreaktion. Eisenchlorid-, Kaliumdichromat- und Wasserstoffsuperoxydlösung rufen in der Lösung in verdünnten Säuren intensive Rotfärbung, besonders beim Strychnidin, hervor. Verdünntes Bromwasser färbt die verdünnte Lösung jener Basen in Salzsäure rot bis violett. Beim Erwärmen mit $POCl^{3}$ geht Tetrahydrostrychnin in Strychnidin über.

Nachstehende Formeln illustrieren nach Tafel die Beziehungen der vorstehenden Reduktionsprodukte zum Strychnin:



Das Strychnin findet als solches und in Gestalt seiner Salze eine beschränkte arzneiliche Anwendung; wegen seiner Giftigkeit dient es zum Töten schädlicher Tiere.

Prüfung. Das Strychnin bilde farblose, lockere, beim Erhitzen auf dem Platinblech ohne Rückstand verbrennbare Kristalle, welche sich in kochendem Wasser und in Alkohol, sowie in verdünnten Säuren klar lösen. Reine konzentrierte Schwefelsäure färbe die Strychninkristalle, selbst auch

nach längerem Stehen, nicht. Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3 werde beim Zusammenbringen mit zerriebenem Strychnin gar nicht oder doch nur schwach blaßrötlich gefärbt: Brucin —.

Erkennung des Strychnins in toxikologischen Fällen. Das Strychnin ist eines der heftigst wirkenden Pflanzengifte: Starrkrampf hervorrufend —. Dasselbe widersteht der Fäulnis im hohen Grade. Die allgemeinen Alkaloidreagentien zeigen nachstehende Mengen von Strychnin noch durch eintretende Trübungen an: Phosphomolybdänsäure 0,0001 g, Pikrinsäure 0,000 05 g, Gerbsäure 0,000 04 g, Quecksilberjodid-Jodkalium 0,000 006 g, Wismutjodid-Jodkalium 0,000 02 g, Platinchlorid 0,001 g, Goldchlorid 0,0001 g, Jod-Jodkalium 0,000 02 g (Dragendorff).

Das Strychnin kennzeichnet sich zunächst durch seinen überaus bitteren Geschmack (noch in einer Verdünnung von 1 : 670 000 wahrnehmbar), sowie durch seine starke Giftigkeit (durch subkutane Injektion bei einem kleinen Tier [Frosch] zu konstatieren). Zu seiner weiteren Charakterisierung dient in erster Linie sein Verhalten gegen Schwefelsäure und oxydierende Verbindungen. Zu diesem Zweck löst man eine Spur des zunächst möglichst gereinigten (s. S. 1551) Strychnins durch Verreiben mit einem Glasstabe auf einem Porzellanschälchen in wenig konzentrierter Schwefelsäure (5 Tle. reine konzentrierte Schwefelsäure mit 1 Tl. Wasser verdünnt), breitet die Lösung über das Porzellan gleichmäßig in sehr dünner Schicht aus und schiebt alsdann ein kleines Körnchen Kaliumdichromat mittels eines Glasstabes darauf rasch hin und her (Otto). Bei Gegenwart noch von 0,001 mg Strychnin beobachtet man an den Stellen, welche mit dem Kaliumdichromat in Berührung kamen, intensiv blaue oder blauviolette Streifen, welche alsbald in Rot und endlich in ein schmutziges Grün übergehen. An Stelle des Kaliumdichromats kann bei letzterer Reaktion auch eine geringe Menge trockenen Chromsäureanhydrids oder Kaliumpermanganats (Lefort) oder Ceroxyduloxyds (Sonnenschein) zur Anwendung gelangen [1]).

Besonders schön wird nach Otto die obige Reaktion erhalten, wenn man den nach dem Verdunsten der ätherischen oder alkoholischen Strychninlösung verbleibenden Rückstand in einem Schälchen mit wenig Kaliumdichromatlösung, die bis zur citronengelben Farbe verdünnt ist, übergießt. Verbreitet man alsdann die Lösung durch Neigen des Schälchens über den Verdampfungsrückstand, so verwandelt sich allmählich das Strychnin in chromsaures Salz. Gießt man hierauf nach einigen Minuten die Flüssigkeit ab und spült das Schälchen vorsichtig mit wenig Wasser nach, so wird der gelbe Anflug von Strychninchromat sichtbar. Bringt man eine Spur dieses noch feuchten Anfluges (einzelne noch zurückbleibende Tropfen von Flüssigkeit sind vorsichtig durch Fließpapier wegzunehmen) mittels eines Glasstabes derartig mit reiner konzentrierter Schwefelsäure, welche in dünner Schicht in einem Porzellanschälchen ausgebreitet ist, in Berührung, daß man den Glasstab mit dem anhaftenden Strychninchromat durch die Säure hindurchzieht, so beobachtet man die charakteristischen blauen oder blauvioletten Streifen. Stehen etwas größere Mengen von Strychnin zu Gebote, so kann man es auch in schwefelsäurehaltigem Wasser lösen und die Lösung mit Kaliumdichromatlösung versetzen. Es scheiden sich dann sofort goldgelbe Nadeln von Strychninchromat aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe lösen.

---

[1]) Acetanilid liefert unter diesen Bedingungen eine purpurrote (nicht blaue oder blauviolette) Färbung. Acetanilid wird ferner der sauren Lösung durch Äther entzogen, Strychnin dagegen nicht.

Vanadinschwefelsäure (s. S. 1556) färbt sich mit Strychnin zunächst violettblau, dann blauviolett, dann violett und schließlich zinnoberrot. Fügt man der rot gefärbten Mischung etwas Wasser zu, so tritt eine Rosafärbung ein, die längere Zeit bestehen bleibt (noch mit 0,001 mg Strychnin nach Dragendorff).

Über den Nachweis von Strychnin neben Brucin, bezüglich deren Trennung s. S. 1596. Über das Verhalten des Strychnins bei der Vitalischen Reaktion s. Atropin.

Das Curarin gibt mit Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine ähnliche Reaktion wie das Strychnin. Es wird bei der Ausmittelung jedoch bereits vom Strychnin getrennt (s. S. 1552) und unterscheidet sich ferner auch durch sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Salpetersäure usw. (s. dort).

Nachweis des Strychnins (*Nux vomica*) im Bier. 1 bis 2 Liter des zu prüfenden Bieres werden zur Aufnahme des Strychnins mit etwa 50 g reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle 12 bis 24 Stunden digeriert, hierauf wird die Kohle abfiltriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen und mit Alkohol ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden alsdann verdunstet, der Rückstand in Chloroform gelöst, die Lösung nach der Filtration abermals verdampft und schließlich der Rückstand auf Strychnin, wie oben erörtert, geprüft.

Auch durch Prüfung des nach dem Eindampfen resultierenden Bierextraktes nach dem Verfahren von Stas-Otto (s. S. 1551) läßt sich der Nachweis des Strychnins und eventuell auch des Brucins (s. dort) führen.

I. Zur Bestimmung von Strychnin und Brucin im *Extractum Strychni*, welches meist 18 bis 19 Proz. davon enthält, löst man 1,2 g des fein gepulverten Extraktes in einem sorgfältig verschlossenen Arzneiglase in 5 ccm Wasser, 5 ccm absolutem Alkohol und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) unter gelindem Erwärmen auf, gibt zu dieser Lösung nach dem Erkalten 20 g Chloroform sowie nach kräftigem Durchschütteln 2 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 2) hinzu und läßt die Mischung hierauf unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann fügt man 50 g Äther hinzu, schüttelt kräftig um, filtriert nach vollständiger Klärung sofort 50 g des Chloroformäthergemisches (= 0,8 g Brechnußextrakt) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa zwei Drittel davon ab. Den erkalteten Rückstand bringt man hierauf in einen Scheidetrichter (I), spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform und 5 Tln. Äther nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 99) nach. Mit dieser schüttelt man hierauf die vereinigten Chloroformäthergemische nach Zusatz von noch so viel Äther, daß die Chloroformätherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, 2 Minuten lang kräftig, läßt nach der Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 : 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann 50 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang

kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase, schüttelt das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht wiederholt mit Wasser nach und verdünnt das Filtrat mit Wasser auf etwa 100 ccm.

Nach Zusatz von so viel Äther, daß die Schicht des letzteren etwa die Höhe von 1 cm erreicht, und von 10 Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500, siehe S. 1274) titriert man den Säureüberschuß mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück. Zu diesem Zweck fügt man zunächst je 1 ccm hiervon auf einmal zu und schüttelt den Inhalt der verschlossenen Flasche alsdann jedesmal stark durch. Sobald die $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge sich im Überschuß befindet, geht das Jodeosin mit rosenroter Farbe in die wässerige Flüssigkeit, wogegen vorher letztere vollständig farblos erscheint. Hierauf gibt man der Mischung noch 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch. Nachdem hierdurch wieder Entfärbung der wässerigen Schicht eingetreten, fügt man unter Umschütteln von neuem $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge ($^1/_{10}$ ccm auf einmal) bis zum Wiedereintritt der Rosafärbung zu. Zur Erkennung der Endreaktion betrachte man die geklärte Flüssigkeit gegen einen weißen Untergrund, die Ätherschicht mit einem schwarzen Papier einhüllend. Zieht man die Zahl der zur Rücktitration verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge von 51 ab, so ergibt sich die Anzahl von Cubikcentimetern $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welche zur Sättigung der in 0,8 g des Extraktes enthaltenen Alkaloide erforderlich war. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,003 64 g Alkaloid (Strychnin und Brucin, zu gleichen Teilen gerechnet).

Nach der *Pharm. germ. Ed. V* sollen hierzu 35,2 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure erforderlich sein, entsprechend 0,128 12 g (35,2 × 0,00364) oder 16,015 Proz. Alkaloid:

$$0,8 : 0,12812 = 100 : x; \; x = 16,015.$$

Die Einstellung der $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge gegen die $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure hat unter den gleichen Versuchsbedingungen (Jodeosin als Indikator) zu geschehen, unter denen die Titration zur Ausführung gelangt (s. oben).

Bestimmung des Strychnins und Brucins in dem *Semen Strychni*. 15 g mittelfein gepulverte Brechnuß übergießt man in einem Arzneiglase mit 50 g Äther und 50 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 5 g Natronlauge von 15 Proz. und 5 g Wasser und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln 3 Stunden lang stehen. Alsdann fügt man 50 g Äther hinzu, schüttelt kräftig durch, filtriert nach vollständiger Klärung sofort 100 g der Chloroformätherlösung (= 10 g Brechnuß) durch ein trockenes, bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa zwei Drittel davon ab. Den erkalteten Rückstand bringt man in einen Scheidetrichter (I), spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform und 5 Tln. Äther nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter (I) und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 99) nach. Man schüttelt hierauf nach Zusatz von noch so viel Äther, daß die Chloroformätherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, 2 Minuten lang kräftig durch, läßt die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 : 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 : 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und

schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein mit Wasser angefeuchtetes kleines Filter in einen Kolben von 100 ccm Inhalt, schüttelt das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht mit Wasser nach und verdünnt das Filtrat mit Wasser bis zu 100 ccm. Von dieser Lösung mißt man 50 ccm (= 5 g Brechnuß) ab, bringt sie in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase und fügt etwa 50 ccm Wasser und so viel Äther zu, daß dessen Schicht die Höhe von etwa 1 cm erreicht, und ermittelt schließlich den Säureüberschuß durch Titration mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von Jodeosin als Indikator (s. oben *Extract. Strychni*).

Nach der *Pharm. germ. Ed. V* sollen unter obigen Bedingungen 34,4 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide erforderlich sein, entsprechend 0,1252 g (34,4 × 0,00364) oder 2,5 Proz. Alkaloid:

$$5,0 : 0,1252 = 100 : x;\ x = 2,5.$$

Zur Bestimmung des Strychnins und Brucins in der *Tinctura Strychni* dampft man 50 g davon im Wasserbade, nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 4), in einem gewogenen Schälchen auf 10 g ein, bringt den Rückstand unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol in ein Arzneiglas, gibt 20 g Chloroform sowie nach kräftigem Umschütteln 2 ccm Natronlauge von 15 Proz. und 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 : 2), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Verdampfungsrückstandes benutzt wurden, hinzu und läßt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann fügt man 50 g Äther hinzu, schüttelt kräftig um, filtriert nach vollständiger Klärung sofort 50 g des Chloroformäthergemisches (= 33,33 g Brechnußtinktur) durch ein trockenes, bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert etwa zwei Drittel davon ab und verfährt mit dieser Flüssigkeit, wie bei *Extractum Strychni* oben angegeben ist. Nach der *Pharm. germ. Ed. V* sollen zur Sättigung der in 33,3 g *Tinctura Strychni* enthaltenen Alkaloide 23 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure erforderlich sein, entsprechend einem Alkaloidgehalte von 0,25 Proz.

Über eine eventuelle Trennung des Strychnins vom Brucin s. S. 1597.

Salze des Strychnins.

Das Strychnin ist eine starke, einsäurige Base, welche sich leicht mit Säuren zu meist gut kristallisierenden, intensiv bitter schmeckenden, stark giftig wirkenden Salzen vereinigt. Die meisten Schwermetalle werden durch Strychnin aus ihren Salzlösungen als Hydroxyde oder Oxyde abgeschieden, bisweilen unter gleichzeitiger Bildung von Doppelsalzen. Die Strychninsalze wirken wegen ihrer leichteren Löslichkeit in Wasser fast noch heftiger giftig als das Strychnin selbst. Die in Wasser leicht löslichen Salze werden durch Neutralisation der betreffenden, zuvor mit Wasser verdünnten Säuren mit gepulvertem Strychnin erhalten, die in Wasser schwer oder unlöslichen durch doppelte Umsetzung gewonnen. Ätzende und kohlensaure Alkalien scheiden das Strychnin aus seinen Salzlösungen zunächst als milchig trüben, fein verteilten Niederschlag ab, der erst nach einiger Zeit sich in feine, dicht grup-

pierte Nadeln verwandelt. In einem Überschuß des Fällungsmittels ist das Strychnin nicht erheblich löslich. Alkalicarbonate scheiden aus verdünnten, etwas freie Säure enthaltenden Strychninsalzlösungen zunächst kein Strychnin ab. Erst bei längerem Stehen oder beim Erwärmen findet infolge des Entweichens des lösend wirkenden Kohlensäureanhydrids die Abscheidung von Strychnin statt.

Strychninnitrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HNO^3.

Molekulargewicht: 397 (*397,21 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{21}H^{22}N^2O^2$: 84,14; HNO^3: 15,86.)

Strychninum nitricum.

Darstellung. 10 Tle. fein gepulverten, reinen Strychnins werden mit 60 Tln. kochenden Wassers übergossen und zu der Mischung allmählich so viel (7,5 Tle.) reiner Salpetersäure von 25 Proz. HNO^3, die zuvor mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt war, zugefügt, daß die Flüssigkeit neutral reagiert und alles Strychnin gelöst wird. Ein Überschuß von Salpetersäure ist zu vermeiden. Beim langsamen Erkalten der nötigenfalls filtrierten Flüssigkeit scheidet sich das Strychninnitrat in nadelförmigen Kristallen aus. Die Mutterlauge davon liefert bei vorsichtigem Eindampfen eine weitere Kristallisation.

Eigenschaften. Das Strychninnitrat bildet farblose, geruchlose, seidenglänzende, luftbeständige Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Sie lösen sich in 80 bis 90 Tln. kalten und in 3 Tln. kochenden Wassers, sowie in 70 Tln. kalten und in 5 Tln. siedenden Alkohols von 90 Proz. Leichter ist es in verdünntem Alkohol löslich, unlöslich dagegen in Äther und in Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen des Strychninnitrats zeigen neutrale Reaktion. Beim Erhitzen färbt es sich schon wenig über 100° gelb, stärker erhitzt, verpufft es unter Zurücklassung von Kohle. Kocht man die wässerige Lösung des Strychninnitrats mit etwas Salzsäure, so tritt eine intensive Rotfärbung ein. Schüttelt man das Strychninnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure an und überschichtet die Mischung dann mit Eisenvitriollösung, so tritt nicht die für die Nitrate charakteristische braune Zone auf, da unter diesen Bedingungen die Salpetersäure zur Bildung von Nitrostrychnin Verwendung findet. Zum Nachweis der Salpetersäure ist das Strychninnitrat daher zuvor mit Natronlauge zu zerlegen und dann das Filtrat zur Reaktion zu verwenden.

Das Strychninnitrat ist das arzneilich und technisch am meisten verwendete Strychninsalz.

Prüfung. Die Reinheit des Strychninnitrats ergibt sich durch sein Äußeres, die vollständige Verbrennlichkeit, sowie das unter Strychnin angegebene Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure.

Strychninsulfat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 6H^2O$, kristallisiert in farblosen Quadratoktaedern, die sich in etwa 50 Tln. kalten Wassers lösen. Das saure Strychninsulfat: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet nadelförmige, sauer reagierende Kristalle, welche durch Schwefelsäure aus der wässerigen Lösung ausgefällt werden.

Das Strychninhydrochlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, HCl, kristallisiert mit 1 und 2 Mol. Kristallwasser in seidenglänzenden, in etwa 50 Tln. kalten Wassers löslichen Nadeln. Das Strychninhydrobromid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $HBr + H^2O$, bildet nadelförmige, in Wasser schwer lösliche Kristalle. Das Strychninhydrojodid: $C^{21}H^{22}N^2O^2$, $HJ + H^2O$, wird aus der Lösung von Strychninsalzen durch Jodkalium als dichter, kristallinischer Niederschlag gefällt, der

durch Umkristallisation aus Weingeist in glänzende, vierseitige Nadeln verwandelt werden kann.

Saures Strychninphosphat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^3PO^4 + 2H^2O$, durch Digerieren von Strychnin mit mäßig verdünnter Phosphorsäure darstellbar, bildet leicht lösliche (1 : 6), sauer reagierende Nadeln.

Strychninarsenit: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HAsO^2$, wird nach F. Ceresoli erhalten durch Vermischen der heißen Lösungen von 3,2 g KOH und 3,3 g As^2O^3 in 40 ccm Wasser und von 12 g Strychnin in 20 ccm Wasser und 2,6 g H^2SO^4. Nach dem Auskristallisieren des K^2SO^4 wird die Lösung zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit heißem Alkohol ausgezogen. Beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung soll sich das Arsenit in mattweißen, würfelförmigen Kriställchen ausscheiden, die in 35 Tln. kaltem Wasser löslich sind.

Chiappero läßt zur Darstellung des Strychninarsenits 12,4 g As^2O^3 in 800 ccm Wasser und 10 Tln. Salzsäure von 1,18 spez. Gew. heiß lösen, dieser Lösung dann 42 g gepulvertes Strychnin zufügen und nach dessen Auflösung die Flüssigkeit kristallisieren.

Strychninarsenat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^3AsO^4$, wird durch Lösen von 1,2 g Arsensäure und 3,4 g Strychnin in 41 ccm heißem Wasser und Kristallisierenlassen der filtrierten Lösung erhalten. Kleine, weiße Prismen, die sich in 15 Tln. kaltem und in 5 Tln. heißem Wasser, schwer in Alkohol lösen (Chiappero).

Strychninkakodylat: $C^{21}H^{22}N^2O^2, (CH^3)^2HAsO^2$, ist ein leicht zersetzliches Salz, dessen Lösung daher zweckmäßig frisch hergestellt wird, indem man 0,37 g Strychninsulfat mit 1,05 g Natriumkakodylat in wässeriger Lösung mischt, um 1 g Strychninkakodylat zu erhalten.

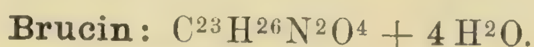
Strychnindichromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2Cr^2O^7$, scheidet sich aus den Lösungen der Strychninsalze auf Zusatz von Kaliumdichromat als ein gelbbrauner, kristallinischer Niederschlag ab, welcher durch Umkristallisation aus kochendem Wasser in orangegelbe, glänzende Nadeln, durch Umkristallisation aus heißer Essigsäure in rotgelbe Würfel oder Oktaeder übergeführt werden kann. Bei längerer Aufbewahrung, schneller im Licht, nimmt es eine braune Farbe an. Das Strychnindichromat löst sich bei 18^0 in 1815, bei 100^0 in 243 Tln. Wasser. Strychninchromat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2H^2CrO^4$, durch Fällung von Strychninsalzlösung mit Kaliumchromat darstellbar, bildet orangegelbe Nadeln, welche sich in 469 Tln. kalten und in 171 Tln. siedenden Wassers lösen (Ditzler).

Das Strychnin-Goldchlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, und das Strychnin-Platinchlorid: $(C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bilden gelbe, in Wasser schwer lösliche Niederschläge. Das Strychnin-Eisenchlorid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, HCl + FeCl^3$, kristallisiert in rotbraunen, hexagonalen Säulen oder Tafeln.

Das Strychninacetat ist nur wenig beständig. Das Strychnintartrat: $(C^{21}H^{22}N^2O^2)^2C^4H^6O^6 + 4H^2O$, kristallisiert in glänzenden, leicht verwitternden, in Wasser und in Weingeist leicht löslichen Nadeln. Das Strychninrhodanid: $C^{21}H^{22}N^2O^2, CNSH$, wird als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten, beim Fällen von Strychninnitratlösung mit Rhodankaliumlösung. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser resultiert es in seidenglänzenden Nadeln, die in reinem Wasser und in Alkohol leicht, in rhodankaliumhaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Strychninpikrat ist ein gelber, kristallinischer, in Wasser fast unlöslicher Niederschlag. Das Strychninpikrolonat färbt sich bei 256^0 dunkel und schmilzt gegen 275^0.

Jodoform-Strychnin: $3\,C^{21}H^{22}N^2O^2 . CHJ^3$, entsteht als ein rotbrauner, kristallinischer Niederschlag beim Versetzen der Auflösung der Komponenten in Chloroform mit Äther. Beim Kochen mit Alkohol geht diese Verbindung in das sehr beständige Produkt $2\,C^{21}H^{22}N^2O^2 . CHJ^3$ über (Lextrait, Trowbridge). Chloroform liefert eine entsprechende Verbindung nicht.

Ob die Samen der *Strychnos nux vomica* außer Strychnin und Brucin noch zwei dem Strychnin in der Zusammensetzung ($C^{20}H^{22}N^2O^2$ und $C^{22}H^{22}N^2O^2$) und in den Eigenschaften sehr nahe stehende Basen enthalten, ist noch sehr zweifelhaft, dagegen scheint das als Igasurin bezeichnete Alkaloid nicht darin zu existieren. Die als Igasursäure bezeichnete Verbindung, welche in den Ignatiusbohnen und auch in den Brechnüssen vorkommt, ist anscheinend mit der Chlorogensäure (s. S. 1481) identisch.



Brucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 4\,H^2O$.

Brucinum, Caniramin, Vomicin.

Geschichtliches. Das Brucin ist i. J. 1819 von Pelletier und Caventou in der falschen Angosturarinde, der Rinde von *Strychnos nux vomica*, entdeckt worden. Der Name „Brucin" verdankt dem Umstande seine Entstehung, daß man früher die falsche Angosturarinde als von *Brucea antidysenterica* abstammend betrachtete. Die Zusammensetzung des Brucins ermittelten Liebig, Regnault, Ettling, Varrentrapp und Will. Später sind eingehendere Untersuchungen dieses Alkaloids von Tafel, Pictet, Leuchs, Mossler u. a. ausgeführt.

Das Brucin findet sich als ein Begleiter des Strychnins in den verschiedenen Strychnosarten vor (s. S. 1580). Die Rinde von *Strychnos nux vomica* scheint neben Brucin nur sehr geringe Mengen von Strychnin zu enthalten. Das Holz und die Rinde von *Strychnos ligustrina* soll nach Greenish sogar nur Brucin (2 Proz.) und kein Strychnin enthalten. Auch in der Blay-Hitam-Rinde ist nur Brucin und kein Strychnin enthalten (Santesson).

Zur Darstellung des Brucins dienen gewöhnlich die Mutterlaugen und Waschflüssigkeiten von der Strychnindarstellung (s. S. 1580). Um das Brucin hieraus zu gewinnen, befreit man dieselben von Alkohol, dampft sie auf ein kleines Volumen ein, scheidet die gelösten Basen durch Neutralisation mit Oxalsäure als oxalsaure Salze ab, preßt die allmählich kristallinisch erstarrte Masse aus, trocknet sie und extrahiert sie bei möglichst niedriger Temperatur mit absolutem Alkohol. Das hierbei zurückbleibende oxalsaure Brucin wird nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol in heißem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und alsdann mit gebrannter Magnesia zur Trockne verdampft. Aus dem Verdampfungsrückstand extrahiert man das Brucin mittels absoluten Alkohols oder Acetons und reinigt es schließlich, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol.

Das Brucin läßt sich auch leicht dem getrockneten Gemisch von Strychnin und Brucin, welches zunächst bei der Darstellung des Strychnins (s. S. 1580) resultiert, durch Extrahieren mit kaltem, absolutem Alkohol oder Aceton, worin das Strychnin fast unlöslich, das Brucin dagegen ziemlich leicht löslich ist, entziehen.

Eigenschaften. Das Brucin kristallisiert beim freiwilligen Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in farblosen, durchsichtigen, monoklinen Tafeln; beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung scheidet es sich

in weißen, glänzenden, federartigen Kristallen, bisweilen auch zunächst als Öl aus, welches jedoch nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrt. Das aus verdünntem Alkohol kristallisierte Brucin enthält 4 Mol. Kristallwasser, welche es zum Teil schon bei gewöhnlicher Temperatur in trockener Luft verliert. Im Vakuum über Schwefelsäure und beim Erhitzen auf 100° verliert es das gesamte Kristallwasser. Aus starkem Alkohol kristallisiert das Brucin mit 2 Mol. Kristallwasser. Das wasserhaltige Brucin schmilzt etwas über 100° und erstarrt, nachdem das Kristallwasser entwichen ist, beim Erkalten zu einer wachsartigen, amorphen Masse. Wasserfrei schmilzt das Brucin bei 178°. Unverwittert löst es sich in 320 Tln. kalten und 150 Tln. kochenden Wassers zu einer alkalisch reagierenden, linksdrehenden, intensiv bitter schmeckenden Flüssigkeit. Das verwitterte Salz ist in Wasser schwerer löslich als das unverwitterte. In Alkohol ist es leicht löslich (1 : 2), ebenso in Aceton und in Chloroform (1 : 7); in absolutem Äther ist es dagegen unlöslich. Das Brucin ist giftig; es wirkt ähnlich wie das Strychnin, jedoch in wesentlich schwächerem Maße.

Reine konzentrierte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und starke Salpetersäure (1,3 bis 1,4 spez. Gew.) werden durch Brucin, infolge Bildung von einer tief rot gefärbten, chinonartigen Verbindung (s. unten), blutrot gefärbt. Die rote Färbung, welche durch Salpetersäure allein bewirkt wird, geht allmählich in Orange und schließlich in Gelb über (Pelletier, Caventou). Fügt man alsdann der gelb gewordenen, zuvor noch mit wenig Wasser verdünnten Flüssigkeit etwas Zinnchlorür (Pelletier, Caventou) oder etwas farbloses Schwefelammonium (Fresenius) zu, so geht die gelbe Farbe in eine intensiv violette über. Letztere Reaktion gelingt um so besser, je weniger Salpetersäure angewendet wird. Das Brucin wird durch die Einwirkung von starker Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) unter Entwickelung von NO und CO^2, den Zersetzungsprodukten des zunächst gebildeten Methylnitrits: $CH^3 . NO^v$, und der Oxalsäure, in Kakotelin: $C^{21}H^{21}(OH)^2(NO^2)N^2O^3, HNO^3$, übergeführt, welches aus der gelb gewordenen Flüssigkeit durch Wasser als ein orangegelber Niederschlag gefällt wird, der durch Umkristallisation aus salzsäure- oder salpetersäurehaltigem Wasser gereinigt werden kann. Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn man Brucin in der 20 fachen Menge Salpetersäure von 20 Proz. löst, die Lösung auf 60 bis 70° erwärmt und dann 4 Stunden lang stehen läßt (Strecker, Tafel). Wird die allmählich gelb gewordene Lösung von 1 Tl. Brucin in 25 Tln. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. (Kakotelinlösung) mit überschüssigem Zinnchlorür versetzt, so scheiden sich allmählich aus der dunkelviolett gefärbten Flüssigkeit wohl ausgebildete Kristalle (Amethystin) aus (vielleicht das Zinndoppelsalz der Verbindung $C^{21}H^{21}(OH)^2(NH^2)N^2O^3$, welches auch durch Erwärmen des Kakotelins mit Zinn und verdünnter Salzsäure entsteht). Schwefelammonium erzeugt unter den gleichen Bedingungen ziegelrote Nadeln, schweflige Säure violette Nadeln von unbekannter Zusammensetzung (Hanssen, Lindo, Röhre).

Wird die konzentrierte Salpetersäure in eine kochende Lösung von Brucin in absolutem Alkohol eingetröpfelt, so scheidet sich Dinitrobrucin: $C^{23}H^{24}(NO^2)^2N^2O^4$, als zinnoberrotes, in Wasser unlösliches Pulver aus (Claus, Röhre). Mononitrobrucin: $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4 + 4H^2O$, entsteht beim Eintropfen von konzentrierter Salpetersäure in eine siedende Lösung von 1 Tl. Brucinmethyljodid in 10 Tln. absoluten Alkohols. Rubinrote, bei 240° verkohlende Kristalle (Hanssen).

Wird das Brucin mit der 40 fachen Menge Salpetersäure von 5 Proz. 2 Stunden lang gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein orangegelbes Öl

aus, welches alsbald erstarrt. Aus der heißen wässerigen Lösung dieses Nitrats scheidet Natriumacetat Nitrobrucinhydrat: $C^{23}H^{25}(NO^2)N^2O^4.H^2O$, in goldgelben Blättchen aus (Tafel, Moufang).

Wasserstoffsuperoxyd führt das Brucin, entsprechend dem Strychnin, in Brucinoxyd: $C^{23}H^{26}N^2O^5 + 4^1/_2 H^2O$, über. Dasselbe bildet farblose, wasserfrei bei 199° schmelzende Prismen, welche ziemlich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion löslich sind. Schweflige Säure verwandelt es in Brucin (A. Pictet, G. Jenny). Kaliumpermanganat oxydiert in Acetonlösung das Brucin zu Brucinonsäure: $C^{23}H^{24}N^2O^8$, und Dihydrobrucinonsäure: $C^{23}H^{26}N^2O^8$. Die Brucinonsäure bildet farblose Prismen, die wasserfrei bei 160° schmelzen, die Dihydrobrucinonsäure kurze, bei 315° schmelzende Prismen (H. Leuchs). Durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach salzsaurer Lösung geht die Brucinonsäure in Brucinolsäure: $C^{23}H^{26}N^2O^8$, über; tafelförmige, bei 245° schmelzende Kristalle, welche durch Natronlauge in neutral reagierendes, bei 282° schmelzendes Brucinolon: $C^{21}H^{22}N^2O^5$, und Glycolsäure: $C^2H^4O^3$, gespalten werden. Salpetersäure verwandelt das Brucinolon, unter Austritt von zwei CH^3-Gruppen, in eine tief rot gefärbte, in kurzen Prismen kristallisierende, chinonartige Verbindung: $C^{19}H^{16}N^2O^5$ (H. Leuchs, L. E. Weber).

Durch Oxydation mit Chromsäure und verdünnter Schwefelsäure resultiert nach Hanssen aus dem Brucin dieselbe Säure, $C^{16}H^{18}N^2O^4$ (?), wie aus dem Strychnin (s. S. 1584).

Leitet man in Brucinlösung Chlorgas ein, so färbt sich dieselbe gelb, allmählich rot bis blutrot und bei langer Einwirkung wieder gelb. Chlorwasser färbt Brucinlösung, namentlich beim Erwärmen, hellrot. Verdunstet man eine Lösung von 1 Tl. Brucin in 20 Tln. Chlorwasser, so resultiert rotbraunes, amorphes Dichlorbrucin: $C^{23}H^{24}Cl^2N^2O^4$, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol und in Äther ist. Brom färbt Brucin in alkoholischer Lösung vorübergehend violett. Durch überschüssiges Bromwasser scheint aus der Lösung des bromwasserstoffsauren Brucins nur ein Bromadditionsprodukt: $C^{23}H^{26}N^2O^4Br^2$, HBr, als gelber Niederschlag abgeschieden zu werden, wenigstens geht derselbe beim Erwärmen mit Wasser in bromwasserstoffsaures Brucin und amorphes, in Wasser leicht lösliches Dibrombrucin: $C^{23}H^{24}Br^2N^2O^4$, über (Beckurts). Jod verbindet sich mit Brucin in mehreren Verhältnissen; beim Fällen von alkoholischer Brucinlösung mit Jodtinktur wird Brucinsesquijodid: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2J^3$, als brauner, in Blättchen kristallisierender Niederschlag gebildet; beim Zusammenreiben von Jod und Brucin, sowie beim Fällen von Brucinsulfatlösung mit Jodlösung entsteht Brucinperjodid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, J^2, HJ, welches aus Alkohol in bronzefarbenen Nadeln kristallisiert (Jörgensen).

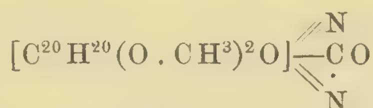
Jodmethyl, Jodäthyl usw. vereinigen sich mit dem Brucin direkt zu Jodiden von Ammoniumbasen, z. B. $C^{23}H^{26}N^2O^4.CH^3J$, $C^{23}H^{26}N^2O^4.C^2H^5J$, aus denen durch Silberoxyd stark alkalisch reagierende, meist nur in Lösung bekannte Ammoniumbasen abgeschieden werden. Das Brucin kennzeichnet sich hierdurch als ein tertiäres Monamin. Wird die Lösung des Brucinmethylsulfats, welche durch Umsetzung des Brucinmethyljodids mit Silbersulfat entsteht, mit Barytwasser gekocht, so entsteht Methylbrucin: $C^{23}H^{25}(CH^3)N^2O^4.H^2O + 4H^2O$ (Methylbrucinbetain, s. S. 1583); farblose, gegen 276° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind (Tafel, Moufang).

Bromcyan verbindet sich in Chloroformlösung mit Brucin zu $C^{47}H^{52}N^5O^8Br + 2H^2O$, einem Additionsprodukt, welches aus Alkohol in farblosen, bei 203 bis 205° schmelzenden Prismen kristallisiert. Durch Einwirkung von Wasser

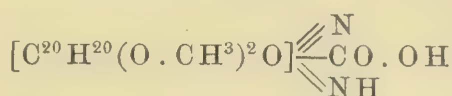
geht dasselbe in Allobrucinhydrobromid: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, HBr + 4 H^2O, über. Das hieraus durch Alkalicarbonat abgeschiedene Allobrucin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$ + 5 H^2O, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln, die im Vakuum getrocknet bei 126 bis 128° schmelzen. In seinen Reaktionen verhält sich das Allobrucin wie das Brucin (G. Mossler).

Wird Brucin (10 g) mit einer Lösung von Natrium (2,5 g) in absolutem Alkohol (30 g) bis zur Lösung auf 80° erwärmt und das Reaktionsprodukt dann mit Essigsäure schwach angesäuert, so scheidet sich Brucinsäure: $C^{23}H^{28}N^2O^5$ + H^2O, ab. Farbloses, bei etwa 245° schmelzendes Pulver, welches in Wasser ziemlich leicht, fast gar nicht in Alkohol löslich ist. Beim Kochen der wässerigen Lösung wird Brucin zurückgebildet (Tafel).

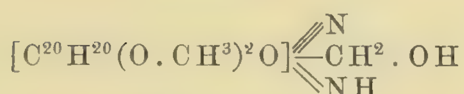
Durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung geht das Brucin in Tetrahydrobrucin: $C^{23}H^{30}N^2O^4$, über. Dasselbe kristallisiert in dünnen, prismatischen Blättchen, die sich gegen 185° unter Abspaltung von Wasser zersetzen. Salpetrige Säure färbt die Lösung des Tetrahydrobrucins zunächst dunkelgrün, dann rotbraun; nach der Neutralisation mit Soda tritt hierauf eine intensive Rotfärbung ein. Beim Erhitzen im Wasserstoffstrome wird das Tetrahydrobrucin in Brucidin: $C^{23}H^{28}N^2O^3$, verwandelt; seidenglänzende, bei 198° schmelzende Nadeln, welche sich gegen salpetrige Säure ähnlich verhalten, wie das Tetrahydrobrucin (Tafel):



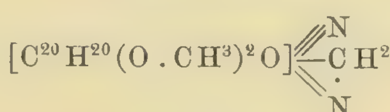
Brucin



Brucinsäure



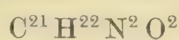
Tetrahydrobrucin



Brucidin.

Schwefelwasserstoff scheidet bei Luftzutritt aus alkoholischer Brucinlösung Polysulfhydrate ab, und zwar gelbe Kristalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3H^2S^6$ + 6 H^2O und rubinrote Kristalle von $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^3(H^2S^6)^2$ (E. Schmidt). Stark gelbes Schwefelammonium liefert in alkoholischer Lösung orangerote Kristalle derselben Zusammensetzung.

Durch Erhitzen von Brucin mit rauchender Salzsäure auf 140° wird CH^3Cl und eine Base der Formel $C^{22}H^{24}N^2O^4$ gebildet (Shenstone). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure werden dem Brucin zwei Methylgruppen als CH^3J entzogen (Zeisel), so daß das Brucin, unter Berücksichtigung seines Gesamtverhaltens als Dimethoxyl-Strychnin anzusehen ist:



Strychnin



Brucin.

Bei der Destillation mit Kalihydrat liefert das Brucin Ammoniak, β-Lutidin, α- und β-Collidin, Chinolin und Tetrahydrochinolin (Oechsner); bei der Destillation mit der dreifachen Menge zerfallenen Ätzkalks Wasserstoff, Äthylen, Ammoniak, Methylamin, β-Picolin und β-Äthylpyridin (Stoehr).

Das Brucin ist eine einsäurige Base, deren Salze durch direkte Neutralisation mit den betreffenden Säuren leicht entstehen. Dieselben sind meist kristallisierbar. Aus der wässerigen, sehr bitter schmeckenden Auflösung derselben scheiden ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie Kalk- und Magnesiamilch, ja selbst Strychnin und Morphin einen dichten, im Überschuß der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Brucin ab, der sich allmählich in konzentrisch gruppierte Nadeln verwandelt. Ammoniak wirkt im Überschuß zunächst lösend auf Brucin ein, allmählich scheidet sich jedoch

letzteres aus der Lösung in Kristallen aus. Aus konzentrierter Brucinlösung scheidet Ammoniak bisweilen das Brucin in ölförmigem Zustande ab, allmählich erstarrt jedoch das Öl kristallinisch. Alkalibicarbonate fällen das Brucin aus sauren Lösungen erst nach dem Entweichen des Kohlensäureanhydrids.

Das Brucinhydrochlorid: $C^{23}H^{26}N^2O^4, HCl$, ist in Wasser leicht löslich, schwerer löst sich das Hydrojodid: $C^{23}H^{26}N^2O^4, HJ$.

Das Brucinsulfat: $(C^{23}H^{26}N^2O^4)^2H^2SO^4 + 7H^2O$, bildet farblose, in Wasser mäßig leicht lösliche Kristalle.

Das Platindoppelsalz: $(C^{23}H^{26}N^2O^4, HCl)^2PtCl^4$, scheidet sich als amorpher, fleischfarbener Niederschlag aus, der durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in rotgelbe Nadeln übergeht. Das Golddoppelsalz ist leicht zersetzlich.

Das Brucin findet Anwendung als empfindliches Reagens auf Salpetersäure (s. I. anorg. Tl., S. 146 u. 325).

Erkennung des Brucins in toxikologischen Fällen. Das Brucin gehört zu den Alkaloiden, welche der Fäulnis ziemlich lange Zeit Widerstand leisten. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien wird das Brucin nach Dragendorff noch in folgenden Verdünnungen durch Trübungen angezeigt: Phosphomolybdänsäure 1 : 5000, Jod-Jodkalium 1 : 50000, Quecksilberjodid-Jodkalium 1 : 30000, Goldchlorid 1 : 20000, Platinchlorid 1 : 1000, Gerbsäure 1 : 2000, Kalium-Wismutjodid 1 : 5000. Von Spezialreaktionen ist besonders das Verhalten des Brucins gegen Salpetersäure, sowie das Verhalten der allmählich gelb gewordenen Lösung gegen Zinnchlorür und gegen Schwefelammonium (s. oben) im höchsten Grade charakteristisch. Erwärmt man eine geringe Menge einer möglichst säurefreien Lösung von Quecksilberoxydulnitrat in einem Porzellanschälchen gelinde im Wasserbade und fügt alsdann etwas wässerige Brucinlösung zu, so tritt allmählich vom Rande her eine sehr beständige Rotfärbung auf (Flückiger). Kaliumdichromat scheidet aus Brucinlösung erst nach einiger Zeit kleine, gelbrote Kristalle ab, welche bei der Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure sich mit braunroter Farbe lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Brucin ohne Färbung; läßt man jedoch zu dieser Lösung eine sehr geringe Menge Salpetersäure zufließen, so zeigt sich eine blutrote, bald in Gelb übergehende Zone. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das Brucin in wenig verdünnter Salpetersäure löst und man alsdann die Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Auf diese Weise sind noch 0,02 mg Brucin nachweisbar.

Bei letzterer Reaktion entsteht zunächst Brucinmonosulfosäure: $C^{23}H^{25}N^2O^4 . SO^3H$, welche alsdann durch die Salpetersäure in eine tief rot gefärbte, chinonartige Verbindung: $C^{21}H^{20}N^2O^7S + 3H^2O$, verwandelt wird (H. Leuchs).

Um Brucin neben Strychnin nachzuweisen (bei Vergiftung mit einer die beiden Alkaloide enthaltenden Droge oder einem daraus dargestellten Präparat), übergießt man das Gemisch beider Basen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure und fügt sehr wenig Salpetersäure zu. Die Anwesenheit des Brucins macht sich alsdann durch das Eintreten der charakteristischen Rotfärbung bemerkbar. Fügt man hierauf, nachdem die Rotfärbung in Gelb übergegangen ist, der Lösung ein Körnchen Kaliumpermanganat zu, so tritt die für das Strychnin charakteristische Blaufärbung (s. S. 1586) auf. Bisweilen erscheint dieselbe jedoch in letzterem Fall nur rotviolett.

In einem Gemisch gleicher Teile Strychnin und Brucin läßt sich ersteres durch Schwefelsäure und Kaliumdichromat direkt nicht nachweisen, wohl

aber durch Schwefelsäure und Kaliumpermanganat. Unter Anwendung des letzteren Reagens nimmt meist die ganze Lösung eine violettblaue Färbung an.

Eine annähernde Trennung von Strychnin und Brucin kann dadurch bewirkt werden, daß man das trockene Alkaloidgemisch mit absolutem Alkohol oder mit Aceton behandelt, in welchem das Strychnin fast unlöslich, das Brucin dagegen löslich ist. Auch durch Lösen des Gemisches in wenig verdünnter Essigsäure und Zufügen von etwas gesättigter Kaliumdichromatlösung, wodurch das Strychnin alsbald als Chromat gefällt wird, das Brucin dagegen in Lösung bleibt, kann eine annähernde Trennung beider Basen behufs weiterer Charakterisierung des Strychnins (s. S. 1586) bewirkt werden.

Genauer lassen sich Strychnin und Brucin voneinander trennen, wenn man das Gemisch beider Basen in stark salzsäurehaltigem Wasser löst und zu dieser etwa 1 Proz. Alkaloid enthaltenden Lösung so lange titrierte Ferrocyankaliumlösung [etwa 5 g $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ zu 1000 ccm] unter Umrühren zusetzt, bis ein herausgenommener Tropfen der Mischung (durch ein kleines Scheibchen Filtrierpapier filtriert) auf feuchtem, mit Eisenchlorid getränktem Papier eine Blaufärbung hervorruft. Das Strychnin wird hierdurch als Ferrocyanstrychnin: $C^{21}H^{22}N^2O^2, H^4Fe(CN)^6$, gefällt, während das Brucin in Lösung bleibt. Kennt man die Summe von Strychnin und Brucin (s. S. 1587), so läßt sich, da 224 Tle. $K^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$ 334 Tle. Strychnin fällen, das Strychnin direkt, das Brucin indirekt, aus der Differenz berechnen. Obige Bestimmungsmethode gelingt jedoch nur dann, wenn das Gemisch aus Strychnin und Brucin zuvor in möglichst reinen Zustand übergeführt wird (H. Beckurts).

Die Trennung des Brucins vom Strychnin kann auch in der Weise geschehen, daß man zunächst die Summe beider Alkaloide maßanalytisch ermittelt (s. S. 1587), die Flüssigkeit dann zur Trockne verdampft, den Rückstand in 10 ccm Schwefelsäure von 10 Proz. löst, nach dem Erkalten 1 ccm Salpetersäure von 1,41 bis 1,42 spez. Gew. zufügt und 1 bis $1^1/_2$ Stunde lang kalt stehen läßt. Hierdurch wird das Brucin zersetzt, das Strychnin dagegen nicht verändert. Nach dem Alkalischmachen kann das Strychnin daher mit einem Gemisch aus Chloroform und Äther von neuem ausgeschüttelt und zur maßanalytischen Bestimmung gebracht werden. Die Menge des Brucins ergibt sich dann aus der Differenz (Keller).

Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,05 im Wasserbade (bis zum vollständigen Verschwinden der Rotfärbung) wird in einem Strychnin-Brucingemisch nur die letztere Base zersetzt und kann daher alsdann die erstere, wie oben angegeben, isoliert, oder nach genauer Neutralisation und darauf folgendem Ansäuern mit einer Spur Essigsäure, durch Pikrinsäure ausgefällt werden. Das Strychninpikrat: $C^{21}H^{22}N^2O^2 . C^6H^2(NO^2)^3 . OH$, ist zur Ermittelung der Strychninmenge auf einem gewogenen Filter zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen, bis letzteres ungefärbt abfließt, bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und zu wägen (Gerock).

Curarealkaloide.

Die Curarealkaloide, speziell das Curarin, bilden die wirksamen Bestandteile des als Curare oder Urari bezeichneten Extraktes der Rinde, bzw. des Korkes verschiedener Strychnosarten, wie *Strychnos toxifera*, *St. Castelnaei*, *Str. Gubleri*, *Str. Crevauxii*, welches bei den Indianern Südamerikas als Pfeilgift Verwendung findet. Die Curaresorten verschiedener Provenienz zeigen große Verschiedenheiten, sowohl bezüglich der Qualität, als auch bezüglich der Intensität der Wirkung. Gewöhnlich lösen sich 70 bis 95 Proz. des Curare durch wiederholte Behandlung mit lauwarmem Wasser auf, jedoch

gibt es auch Sorten, die nur 50 bis 60 Proz. wasserlösliche Stoffe enthalten. Diese Lösungen reagieren bisweilen neutral, bisweilen alkalisch, bisweilen auch stark sauer. Zahlreiche Curaresorten enthalten neben dem stark giftigen Curarin noch große Mengen des wenig giftigen Curins. R. Böhm unterscheidet Tubocurare (in Bambusröhren), Kalebassencurare (in Flaschenkürbissen) und Topfcurare (in Tontöpfen), Handelssorten, die in ihren Bestandteilen sehr voneinander abweichen. Das Curarin und die Curarine entstehen nach R. Böhm nur in einer bestimmten Vegetationsperiode der Pflanze, und zwar im Stoffwechsel der Rinde, und häufen sich im Korkgewebe an. Die Muttersubstanzen hierfür dürften die in dem übrigen Rindengewebe aufgespeicherten Curine bilden.

I. Tubocurare. Das Tubocurare ist die gegenwärtig nur noch allein im Handel befindliche Curaresorte, die wahrscheinlich in der brasilianischen Provinz Amazonas und in Yurimagna fabriziert wird. In dem Tubocurare finden sich Quercit-Kristalle: $C^6H^{12}O^5$, eingesprengt. Dasselbe löst sich zu etwa 85 Proz. in Wasser; es enthält Curin und Tubocurarin.

Curin: $C^{18}H^{19}NO^3$. Zur Gewinnung des Curins werden die wässerigen oder schwefelsauren (1 : 10) Auszüge der Tubocuraresorten mit Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt, der abgeschiedene Niederschlag abfiltriert und nach dem Abtropfen (ohne vorhergegangenes Auswaschen) wiederholt mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Äthers wird der schwach gelb gefärbte Rückstand mit Benzol ausgekocht und werden die Lösungen an einem kühlen Orte sich selbst überlassen. Es scheidet sich das Curin hierbei allmählich in dicken, rhombischen Tafeln, welche Benzol chemisch gebunden enthalten, ab. Aus heißem Methylalkohol resultiert das Curin in farblosen, alkoholfreien Kristallen (Ausbeute 11 bis 14 Proz.). Das Curin ist in Wasser unlöslich; es schmilzt bei 212°. Von Ätzalkalien wird es gelöst. Es enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Beim Erhitzen mit Zinkstaub tritt Chinolin- und Trimethylamingeruch auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Curin farblos; auf Zusatz einer Spur von festem $K^2Cr^2O^7$ tritt Schwarzfärbung ein. Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefschwarzer, alsbald in Blau und schließlich in Zwiebelrot übergehender Farbe. Metaphosphorsäure fällt selbst sehr verdünnte Curinsalzlösungen; das gleiche gilt von den allgemeinen Alkaloidreagenzien (s. S. 1555). Das Curin ist eine tertiäre Base.

Tubocurarin: $C^{19}H^{22}NO^4.OH$, das exquisite Nervenendgift des Tubocurare, wird nach R. Böhm aus den von Curin befreiten Lösungen in folgender Weise gewonnen: Die zum dünnen Sirup eingedampften Flüssigkeiten werden mit dem doppelten Volum Alkohol vermischt und die geklärten Lösungen mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung im Überschuß gefällt. Der hierdurch gebildete voluminöse, gelbe Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgewaschen, dann in Alkohol suspendiert, mit H^2S zerlegt, die filtrierte Flüssigkeit mit dem dreifachen Volum Äther versetzt, das ausgeschiedene Tubocurarinhydrochlorid gesammelt, rasch gepreßt und im Exsiccator getrocknet. Durch wiederholtes Lösen des jedesmal zuvor wieder getrockneten Niederschlages in Alkohol von 96 Proz. und Fällen dieser Lösung mit dem fünffachen Volum Äther kann dieses Salz noch weiter gereinigt werden.

Das salzsaure Tubocurarin bildet ein amorphes, hell gelbrotes Pulver, welches sich in Wasser und in Alkohol zu einer sauer reagierenden, intensiv bitter schmeckenden, etwas grün fluoreszierenden Flüssigkeit löst. Das freie Tubocurarin ist ein rotbrauner, leicht zersetzlicher Sirup. In seinen Reaktionen zeigt das Tubocurarin die größte Ähnlichkeit mit dem Curin (siehe oben). Auch das Tubocurarin enthält eine $O.CH^3$-Gruppe.

II. Kalebassencurare. Dieses Curare kam bis vor etwa 30 Jahren am häufigsten im Handel vor; jetzt ist dasselbe daraus gänzlich verschwunden. Dasselbe wurde in Venezuela und den oberen Teilen des Flußgebietes des Orinoco aus *Strychnos toxifera* bereitet. Das Kalebassencurare löst sich zu 34 bis 75 Proz. in Wasser; als wirksamen Bestandteil enthält es das Curarin, gebunden an Salzsäure und an Bernsteinsäure.

Curarin: $C^{19}H^{25}N^{2}O . OH$. Zur Darstellung des Curarins werden die wässerigen Auszüge des Kalebassencurare mit Platinchloridlösung gefällt, der lehmfarbene Niederschlag wird abgesogen, mit Alkohol ausgewaschen, in absolutem Alkohol suspendiert und dann in der Wärme durch $H^{2}S$, unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen alkoholischen Ammoniaks, zerlegt. Aus den rotbraun gefärbten Filtraten wird das Curarinchlorid hierauf durch das 5 fache Volum Äther gefällt. Die hierdurch ausgeschiedenen fleischfarbenen Flocken werden gesammelt, mit Äther ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Reinigung dieses Chlorids geschieht durch wiederholtes Lösen in einem Gemisch aus 1 Tl. absolutem Alkohol und 4 Tln. Chloroform und Verdunsten dieser Lösung an der Luft oder Fällen derselben mit Äther.

Das Curarinchlorid: $C^{19}H^{25}N^{2}O . Cl$, welches auf obige Weise in einer Ausbeute von 44 bis 78 Proz. erhalten wird, bildet eine amorphe, granatrote Masse, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und reinem Chloroform ist. Dasselbe schmeckt intensiv bitter; die giftige Wirkung ist dreimal so stark als die des Tubocurarins. Beim Erhitzen tritt Chinolin- und Trimethylamingeruch auf. Konzentrierte reine Schwefelsäure ruft eine prachtvoll blauviolette, englische Schwefelsäure eine purpurrote Färbung und blauviolette Schlieren hervor. Vanadinschwefelsäure erzeugt eine dunkelveilchenblaue Färbung. Beim Unterschichten der wässerigen Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure tritt alsbald eine purpurviolette Zone auf. Konzentrierte Salpetersäure löst das Curarinchlorid mit blutroter Farbe. Jodkalium fällt gelbes Curarinjodid: $C^{19}H^{25}N^{2}O . J$. Die Lösung des Curarinchlorids ist optisch inaktiv. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren tritt Zersetzung und Verminderung der Wirksamkeit ein.

Außer Curarin enthält das Kalebassencurare noch eine kleine Menge einer curinartigen Base (R. Böhm).

III. Topfcurare. Diese Curaresorte wird am oberen Amazonenstrom aus der Rinde von *Strychnos Castelnaei* gewonnen. Sein Gehalt an wirksamen Alkaloiden ist ein sehr wechselnder. Die Löslichkeit in Wasser schwankt zwischen 50 und 87 Proz. Metaphosphorsäure und Ammoniak rufen starke Fällungen in der wässerigen Lösung hervor; Platinchlorid wird reduziert. Das Topfcurare enthält Protocurin, Protocuridin und Protocurarin. Zur Isolierung dieser Alkaloide wird das gepulverte Topfcurare mit Alkohol von 50 Proz. extrahiert, diese Lösung mit Ammoniak alkalisch gemacht und dann wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherischen Ausschüttelungen enthalten die Curine, die wässerige Flüssigkeit das Protocurarin. Aus dem Ätherverdunstungsrückstand wird durch Auskochen mit Methylalkohol das Protocurin, welches sich beim Erkalten ausscheidet, gewonnen. Die Mutterlaugen davon liefern das Protocuridin, wenn man den Verdunstungsrückstand derselben in Chloroform löst und diese Lösung hierauf mit Wasser schüttelt; aus letzterem scheidet sich die Base direkt in Kristallen aus. Zur Gewinnung des Protocurarins werden die mit Äther ausgeschüttelten, wässerigen Flüssigkeiten von Äther befreit und mit der dreifachen Menge absolutem Alkohol vermischt. Das Filtrat wird alsdann eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und diese Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung gefällt. Der mit Alkohol ausgewaschene Niederschlag wird

dann in absolutem Alkohol suspendiert, durch H^2S zerlegt und aus dem Filtrate das Protocurarin durch Äther als Chlorid gefällt.

Das **Protocurin**: $C^{20}H^{23}NO^3$, bildet glänzende, feine Nadeln, welche schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser sind. Es schmilzt bei 303° unter Abspaltung von Trimethylamin. Seine Lösungen werden durch Metaphosphorsäure gefällt. Das Protocurin zeigt schwache Curarewirkung.

Das **Protocuridin**: $C^{19}H^{21}NO^3$, kristallisiert in farblosen, bei 275° schmelzenden Prismen, die in allen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Ungiftig. Metaphosphorsäure ruft starke Fällung hervor. Farbenreaktionen fehlen bei dem Protocurin und Protocuridin.

Das **Protocurarin**: $C^{19}H^{24}NO^2.OH$, bildet als Chlorid ein mattrotes Pulver, welches noch stärker curareartig wirkt als das Kalebassencurarin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit brauner Farbe, die jedoch durch eine Spur Kaliumdichromatpulver in Violett übergeht. Vanadinschwefelsäure ruft eine rotviolette, starke Salpetersäure eine kirschrote Färbung hervor. Metaphosphorsäure gibt eine starke Fällung (R. Böhm).

Das Curare findet eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Akazgin ist ein dem Strychnin ähnliches Alkaloid, welches nach Fraser in der Rinde einer in Westafrika als Akazga bekannten, wahrscheinlich zur Familie der Loganiaceen gehörenden Pflanze enthalten ist. Dasselbe bildet eine weiße, nur schwierig kristallisierbare, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 13000), leicht in Alkohol von 85 Proz. (1 : 16), etwas weniger in absolutem Äther (1 : 120) löslich ist. Von Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff wird das Akazgin leicht gelöst. Gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich ebenso wie das Strychnin (s. S. 1586). Auch die physiologische Wirkung desselben ist ähnlich der des Strychnins.

Apocyneenbasen.

Ineïn, Pseudocurarin, Oleandrin, Ditamin, Echitamin (Echitammoniumhydroxyd), Echitenin, Alstonamin, Chlorogenin, Porphyrin, Porphyrosin, Alstonidin, Geissospermin, Pereirin, Vellosin, Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin, Quebrachin, Quebrachamin, Ibogain, Conessin (s. S. 1578).

Das Ineïn, welches mit dem stickstofffreien Strophantin den wirksamen Bestandteil des Inéepfeilgiftes oder Kombégiftes bildet, ist bis jetzt nicht näher bekannt. Das Inéepfeilgift wird aus *Strophantus hispidus*, einer Apocynee, gewonnen.

Als Pseudocurarin und als Oleandrin sind zwei sehr unvollkommen untersuchte Basen bezeichnet worden, welche sich in den Blättern von *Nerium Oleander* finden (Lukowsky).

Das Pseudocurarin ist ein gelblicher, geschmack- und geruchloser, nicht giftig wirkender Firnis, der sich sehr leicht in Wasser und Alkohol, aber nicht in Äther löst. Die Salze desselben sind nicht kristallisierbar. Das Oleandrin ist eine hellgelbe, kaum kristallinische, bitter schmeckende, giftig wirkende Substanz, welche in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Amylalkohol und Olivenöl löslich ist. Es erweicht bei 56°, schmilzt bei 70 bis 75° zu einem grünlichen Öl und bräunt sich oberhalb 170°. Das salzsaure Oleandrin ist kristallisierbar.

Nach Schmiedeberg enthalten die Blätter von *Nerium Oleander* drei stickstofffreie, amorphe Glycoside, welche ähnlich der Digitalis als Herzgifte wirken: Oleandrin, Nerianthin und Neriin. Diese ihrer Zusammensetzung nach nicht näher bekannten Stoffe verhalten sich gegen Schwefelsäure und Bromkalium ähnlich wie die Digitalisbestandteile: eintretende Rotfärbung —. Das Neriin ist sogar vielleicht identisch mit dem Digitaleïn.

Die Oleanderrinde enthält nach Pieszceck Neriin, welches durch Tannin fällbar ist, und ein giftiges Glycosid, das Rosaginin. Zur Darstellung letzterer Verbindung wird die Oleanderrinde zunächst durch Extraktion mit Petroleumäther von Fett usw. befreit, dann mit Alkohol erschöpft, hierauf der Alkohol von den Auszügen größtenteils abdestilliert und der Rückstand schließlich der Verdunstung überlassen. Das Rosaginin scheidet sich hierbei allmählich in kugeligen Warzen aus, die durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zu reinigen sind. Kaum gefärbtes, bei 171° schmelzendes Pulver, welches in Wasser, Äther und Chloroform nicht löslich ist, von Alkohol aber leicht aufgelöst wird. Aus heißem, verdünntem Alkohol scheidet es sich als Gallerte aus.

Alkaloide der Ditarinde.

Die Ditarinde, die Rinde von *Echites scholaris* s. *Alstonia scholaris*, einer auf den Philippinen usw. wachsenden, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält neben den Bitterstoffen Echicerin, Echitin, Echiteïn und Echiretin (s. dort) und einem harzartigen Stoff, dem Echikautschin, geringe Mengen von Alkaloiden, welche als Ditamin (0,04 Proz.), Echitamin (0,13 Proz.) und Echitenin unterschieden werden (Jobst, Hesse).

Das **Ditamin:** $C^{19}H^{19}NO^{2}$, wird gewonnen, indem man die filtrierte, essigsaure Lösung des alkoholischen Extraktes der Rinde mit Soda vermischt und alsdann mit Äther ausschüttelt. Der ätherischen Lösung wird sodann das Ditamin durch Schütteln mit verdünnter Essigsäure entzogen und endlich dasselbe durch Zusatz von Ammoniak abgeschieden. Das Ditamin ist eine weiße, alkalisch reagierende, bei 75° schmelzende, flockige, amorphe, Masse, welche in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rötlicher, beim Erwärmen violettrot werdender Farbe. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen vorübergehend dunkelgrün, dann bleibend orangerot werdender Farbe.

Echitamin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{4}$ (Ditaïn), wird aus der durch Ausschütteln mit Äther von Ditamin befreiten alkalischen Flüssigkeit dargestellt, indem man in dieselbe festes Ätzkali einträgt und sie alsdann mit Chloroform ausschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende amorphe Rückstand wird alsdann durch Behandlung mit wenig konzentrierter Salzsäure in das schwer lösliche, durch Umkristallisation aus salzsäurehaltigem Wasser leicht zu reinigende Chlorhydrat verwandelt, aus letzterem die freie Base durch gesättigte Kalilauge abgeschieden und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Chloroforms verbleibende Rückstand ist endlich in einem Gemisch gleicher Teile Aceton und Wasser zu lösen und die Lösung der freiwilligen Verdunstung in einem kohlensäurefreien Raume zu überlassen. Das Echitamin scheidet sich dabei in farblosen, glasglänzenden, alkalisch reagierenden Kristallen von der Zusammensetzung $C^{22}H^{28}N^{2}O^{4} + 4H^{2}O$ aus. Die Kristalle verlieren bei 80° im luftverdünnten Raume 3 Mol. Wasser unter Zurücklassung von Echitammoniumhydroxyd: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{4} + H^{2}O$ oder $C^{22}H^{29}N^{2}O^{4}.OH$. Letzteres geht bei 105° in das

kaum noch alkalisch reagierende Echitamin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{4}$, über. Das Echitammoniumhydroxyd löst sich ziemlich leicht in Wasser, noch leichter in Alkohol. Im frisch gefällten Zustande löst es sich auch ziemlich leicht in Äther und Chloroform, nicht dagegen, wenn es Kristallform angenommen hat. Die alkoholische Lösung des Echitammoniumhydroxyds dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es purpurrot; konzentrierte Salpetersäure löst es mit purpurroter, nach einigen Minuten n Grün übergehender Farbe.

Nach E. Harnack enthält die Ditarinde nur ein Alkaloid, das Ditain, und zwar kommt demselben die Formel $C^{22}H^{30}N^{2}O^{4}$ zu; dasselbe ist als ein glycosidisches, curareartig wirkendes Alkaloid anzusehen, da es beim Kochen mit Salzsäure und bei der Einwirkung von Emulsin eine Substanz liefert, die Fehlingsche Kupferlösung reduziert. O. Hesse stellt in Abrede, daß diese Substanz Glycose ist.

Echitenin: $C^{20}H^{27}NO^{4}$, ist in der Mutterlauge von der Darstellung des salzsauren Echitamins enthalten. Es ist ein bräunliches, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver.

Die Rinde von *Alstonia spectabilis* enthält neben 0,132 Proz. Ditamin 0,808 Proz. Echitammoniumhydroxyd, 0,08 Proz. Echitenin und eine weitere, als Alstonamin bezeichnete kristallisierbare Base (O. Hesse).

In der Rinde von *Alstonia constricta* sind ebenfalls mehrere Alkaloide, das Chlorogenin oder Alstonin (2,0 bis 2,5 Proz.), das Porphyrin (0,1 Proz.), sowie das bisher wenig studierte Porphyrosin und Alstonidin enthalten (O. Hesse).

Das **Chlorogenin:** $C^{21}H^{20}N^{2}O^{4} + 3\frac{1}{2}H^{2}O$, wird aus dem schwefelsäurehaltigen Auszug der letztgedachten Rinde durch Quecksilberchlorid in Gestalt eines amorphen Doppelsalzes abgeschieden, aus welchem es nach dem Auswaschen und Zerlegen mit Schwefelwasserstoff leicht als Chlorhydrat isoliert werden kann. Das Porphyrin wird durch Quecksilberchlorid nicht gefällt, es kann daher aus der Mutterlauge, nach Zusatz von Natriumcarbonat, durch Äther extrahiert werden.

Das Chlorogenin bildet ein kaffeebraunes, amorphes, alkalisch reagierendes, bitter schmeckendes Pulver, welches wenig in Wasser und Äther, leichter in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Die Salze des Chlorogenins sind nicht kristallisierbar.

Das **Porphyrin:** $C^{21}H^{25}N^{3}O^{2}$, ist ein amorphes, weißes, stark alkalisch reagierendes, bitter schmeckendes, bei 97° schmelzendes Pulver, welches leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther löslich ist. Konzentrierte Salpetersäure und konzentrierte Schwefelsäure lösen es mit purpurroter Farbe. In saurer Lösung zeigt das Porphyrin blaue Fluoreszenz.

Alstonidin: kristallisiert in farblosen, bei 181° schmelzenden Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton lösen. In saurer Lösung zeigt das Alstonidin blaue Fluoreszenz. Konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und Froehdesches Reagens liefern keine besonderen Farbenreaktionen.

Alkaloide der Pereirorinde.

Die Rinde von *Geissospermum laeve* oder *G. Vellosii*, einer in Brasilien heimischen, gegen das Fieber angewendeten Apocynee, enthält als wirksame Bestandteile mehrere Alkaloide, von denen bis jetzt das Geissospermin, das Pereirin und das Vellosin isoliert worden sind. Zur Darstellung dieser Basen wird das alkoholische Extrakt der Rinde, nach Entfernung des Alko-

hols, mit Sodalösung versetzt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung werden alsdann die Alkaloide durch Schütteln mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen und die essigsaure Lösung mit wenig Äther und überschüssigem Ammoniak geschüttelt. Das Geissospermin scheidet sich hierbei kristallinisch ab, wogegen das Pereirin und anscheinend auch das Vellosin in die ätherische Lösung gehen.

Das **Geissospermin:** $C^{19}H^{24}N^{2}O^{2} + H^{2}O$, kristallisiert in weißen, alkalisch reagierenden, gegen 160° schmelzenden Prismen, die nahezu unlöslich in Wasser, Äther, Natronlauge und Ammoniak sind, sich aber in Alkohol leicht lösen. Linksdrehend. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit purpurroter Farbe; konzentrierte reine Schwefelsäure löst es zunächst ohne Färbung, nach wenigen Sekunden tritt jedoch Blaufärbung ein. Froehdesches Reagens und eisenoxydhaltige Schwefelsäure lösen es mit blauer Farbe. Gegen konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumdichromat verhält es sich wie Strychnin (s. S. 1586) (O. Hesse).

Das **Pereirin:** $C^{19}H^{24}N^{2}O$, bildet weiße, amorphe, bei 124° schmelzende Flocken, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violettroter, in konzentrierter Salpetersäure mit blutroter Farbe. Letztere Lösung wird nach dem Verblassen der Färbung durch Zinnchlorür nicht violett gefärbt: Unterschied von Brucin (O. Hesse).

Das **Vellosin:** $C^{23}H^{28}N^{2}O^{4}$, welches sich besonders in der dicken Stammrinde von *Geissospermum laeve* findet, bildet farblose, stark giftig wirkende, würfelähnliche, rhombische Kristalle, die bei 189° schmelzen. Das Vellosin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und in Äther. Rechtsdrehend. In konzentrierter Salpetersäure löst es sich mit purpurroter, sehr beständiger Farbe auf. Die Salze desselben, in denen es als einsäurige Base figuriert, sind gut kristallisierbar. Das Vellosin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Durch 5 Minuten langes Kochen mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 und Fällen der Lösung mit Soda resultiert amorphes Apovellosin: $C^{46}H^{54}N^{4}O^{7}$. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure wird durch letztere Base allmählich violett gefärbt, ferner ruft Eisenchlorid in der salzsauren Lösung derselben eine carmoisinrote Färbung hervor. Wird das Apovellosin mit starker Kalilauge gekocht, bis fast alles Wasser verdampft ist, der kristallinisch erstarrte Rückstand alsdann mit Wasser gewaschen und das Ungelöste aus absolutem Alkohol umkristallisiert, so resultiert das in weißen, bei 154° schmelzenden Nadeln kristallisierende Apovellosidin: $C^{42}H^{54}N^{4}O^{6}$, welches durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird. Durch längeres Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure geht das Vellosin, unter Austritt der Methylgruppen und Abspaltung von Wasser, in das gut kristallisierende bromwasserstoffsaure Apovellosol: $C^{42}H^{46}N^{4}O^{7}, 4\,HBr + 5\,H^{2}O$, über. In der Lösung desselben ruft Soda keine Fällung hervor; Eisenchlorid färbt dieselbe carmoisinrot (Freund, Fauvet).

Quebrachobasen.

Als Quebrachobasen mögen im nachstehenden die Alkaloide eine Erörterung finden, welche sich in der *Cortex Quebracho blanco* und *Quebracho colorado* vorfinden. Dieselben zeigen teilweise eine gewisse Ähnlichkeit mit den Strychnosbasen.

1. Die weiße Quebrachorinde ist die Rinde von *Aspidosperma Quebracho*, einem zu der Familie der Apocyneen gehörenden, in Südamerika (Argentinische Republik) heimischen Baume. Die Quantität der in jener

Rinde, gebunden an Gerbsäure, vorkommenden Alkaloide beträgt im Mittel 0,8 Proz.; bei jüngeren Rinden steigt sie bis auf 1,4 Proz., bei älteren fällt sie bis auf 0,3 Proz. Auch in betreff der Qualität der Quebrachoalkaloide finden bedeutende Schwankungen statt. Während gewisse Rinden nach Hesse sechs Alkaloide, nämlich Aspidospermin, Aspidospermatin, Aspidosamin, Hypoquebrachin, Quebrachin und Quebrachamin enthalten, fehlt bei Rinden anderer Herkunft nicht selten das eine oder andere Alkaloid.

Aspidospermin: $C^{22}H^{30}N^{2}O^{2}$.

Zur Darstellung dieser Base wird die grob zerstoßene Quebrachorinde mit schwefelsäurehaltigem Wasser (100 g konzentrierte Schwefelsäure auf 5 Liter Wasser) extrahiert, die dunkelbraun gefärbten Auszüge mit Bleiacetatlösung im geringen Überschuß versetzt, die Flüssigkeit hierauf filtriert, durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit und nach dem Eindampfen mit festem Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht. Der mehr oder minder gefärbte alkoholische Auszug wird hierauf mit reiner Tierkohle einige Zeit gekocht, nach dem Filtrieren der größte Teil des Alkohols abdestilliert und der Rückstand mit einem gleichen Volum warmen Wassers gemischt. Bei langsamem Erkalten und Verdunsten scheidet sich das Aspidospermin in Kristallen aus, welche durch wiederholte Umkristallisation aus kochendem Ligroin oder Alkohol zu reinigen sind.

Das Aspidospermin kristallisiert in farblosen, spießigen Prismen oder feinen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich bei 14° in 6000 Tln. Wasser, 48 Tln. Alkohol von 99 Proz. und 106 Tln. absoluten Äthers. Auch in Benzol und in Chloroform ist es leicht löslich, weniger in Ligroin und in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung reagiert neutral; sie lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Das Aspidospermin schmilzt bei 205 bis 206°. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien wird es noch in starker Verdünnung angezeigt. Kocht man eine geringe Menge davon (0,0002 g sind noch genügend) mit einigen Cubikcentimetern wässeriger Überchlorsäurelösung von 1,13 bis 1,14 spez. Gew.[1]), so nimmt die Flüssigkeit allmählich eine sehr beständige, fuchsinrote Farbe an. Brucin färbt unter den gleichen Bedingungen die Flüssigkeit madeirafarbig, Strychnin rötlichgelb; die übrigen bekannteren Alkaloide zeigen keine derartige Reaktion. Diese Reaktion wird auch hervorgerufen, wenn man die Lösung des Alkaloids in verdünnter Schwefelsäure mit sehr geringen Mengen chlorsauren Kaliums kocht. Platinchlorid wird von Aspidospermin, namentlich auf Zusatz von Salzsäure, leicht unter Bildung eines blauen Niederschlages zersetzt. Verreibt man sehr wenig Aspidospermin mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und bringt alsdann einige Körnchen Bleisuperoxyd hinzu, so färbt sich bei weiterem Reiben die Säure erst braun, später geht die Farbe in Kirschrot über. Ist das Alkaloid nicht ganz rein, so beobachtet man eine violette Färbung.

Das Aspidospermin ist eine äußerst schwache Base; es neutralisiert nicht die Säuren und wird den betreffenden Salzen zum Teil durch Äther, Chloroform und andere Lösungsmittel entzogen (Fraude, O. Hesse).

[1]) Nach Häussermann und Siegel liefert chemisch reine Überchlorsäure diese Reaktion nicht, sondern nur das Handelspräparat, welches Spuren von oxydierend wirkenden Stoffen zu enthalten pflegt. Auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasser liefert daher auch die reine Überchlorsäure diese Reaktion.

Aspidospermatin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$, ist mit den übrigen Quebrachoalkaloiden in der Mutterlauge von der Aspidospermindarstellung enthalten. Es bildet warzenförmige Kristallaggregate, welche leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Es schmilzt bei 162°. Es reagiert stark alkalisch und besitzt bitteren Geschmack. Gegen Überchlorsäure verhält es sich ebenso wie das Aspidospermin (O. Hesse).

Aspidosamin: $C^{22}H^{28}N^{2}O^{2}$, ist eine farblose, am Licht gelb werdende, amorphe, alkalisch reagierende, bitter schmeckende Masse, welche sich sehr leicht in Äther, Chloroform, Alkohol und Benzol löst. Sehr schwer löst es sich in Petroleumäther, fast gar nicht in Wasser. Es schmilzt gegen 100°. Reine konzentrierte Schwefelsäure löst das Alkaloid mit bläulicher, Froehdes Reagens (s. S. 1556) mit blauer Farbe auf. Ein Körnchen Kaliumdichromat bewirkt in der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure alsbald dunkelblaue Färbung. Überchlorsäure färbt sich damit beim Kochen fuchsinrot (O. Hesse).

Hypoquebrachin: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{2}$, bildet eine gelbliche, firnisartige, alkalisch reagierende, bitter schmeckende Masse, welche leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Es schmilzt gegen 80°. Es ist eine sehr starke Pflanzenbase. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos auf, allmählich färbt sich die Lösung violett. Überchlorsäure ruft beim Kochen eine fuchsinrote Färbung hervor (O. Hesse).

Quebrachin: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$, kristallisiert in zarten, farblosen, am Licht gelb werdenden, stark alkalisch reagierenden, bitter schmeckenden Nadeln, welche leicht in kochendem, schwer in kaltem Alkohol, wenig in Äther und Ligroin, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. In Chloroform ist es leicht löslich. Es ist rechtsdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es farblos, nach einiger Zeit tritt jedoch Blaufärbung ein. Bringt man etwas Bleisuperoxyd, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat zu der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, so tritt sehr bald eine prächtig blaue Färbung auf. Beim Erwärmen mit Überchlorsäurelösung tritt nur Gelbfärbung ein. Das Quebrachin schmilzt unter Zersetzung bei 214 bis 215°. Die Salze des Quebrachins zeichnen sich von denen der übrigen Quebrachobasen durch die Fähigkeit aus, leicht zu kristallisieren (O. Hesse).

Quebrachamin: (?) kristallisiert in farblosen, atlasglänzenden, alkalisch reagierenden, bei 142° schmelzenden Blättern, welche sich leicht in Alkohol, Chloroform und Äther, sehr wenig in Wasser lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit bläulicher, allmählich nachdunkelnder Farbe, Molybdänsäure oder Kaliumdichromat enthaltende Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe. Beim Kochen mit Überchlorsäure tritt zunächst eine gelbe, allmählich gelblichrot werdende Färbung auf. Das Quebrachamin kommt nur in einzelnen Quebrachorinden vor (O. Hesse).

2. Die rote Quebrachorinde — *Cortex Quebracho colorado* — ist die Rinde von *Loxopterygium Lorentzii,* eines in dem nördlichen Teil der Argentinischen Republik heimischen Baumes aus der Familie der Terebinthaceen. Diese Rinde enthält beträchtliche Mengen einer eigentümlichen Gerbsäure, der Quebrachogerbsäure, jedoch mit sehr geringen Mengen von Alkaloiden: Loxopterygin usw.

Das **Loxopterygin:** $C^{26}H^{34}N^{2}O^{2}$ (?) bildet weiße, amorphe, stark alkalisch reagierende, bitter schmeckende, bei 81° schmelzende Flocken, welche sich leicht in Äther, Alkohol und Chloroform, wenig in kaltem Wasser lösen. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit blutroter, konzentrierte Schwefelsäure mit gelblicher Farbe, die jedoch auf Zusatz von wenig Molybdänsäure erst in Violett, dann in Blau, auf Zusatz von Kaliumdichromat in

Violett übergeht. Beim Kochen mit Überchlorsäure tritt eine braunrote Färbung ein (O. Hesse).

Mit den Quebrachobasen nahe verwandt sind die früher zu den Chinabasen gezählten Alkaloide Paytin und Paytamin, welche sich in der Rinde einer besonderen Aspidospermaspezies, der sogenannten weißen Chinarinde, finden.

Das **Paytin**: $C^{21}H^{24}N^2O + H^2O$, bildet schöne, farblose, bei 156° schmelzende, alkalisch reagierende, bitter schmeckende Kristalle, welche wenig in Wasser, sehr leicht in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Chloroform löslich sind. Mit verdünnten Säuren verbindet es sich zu salzartigen Verbindungen. Platinchlorid liefert in der Lösung des salzsauren Paytins einen dunkelgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit braunroter Farbe in Salzsäure löst; die Lösung nimmt jedoch bald eine blaue Farbe an, während sich gleichzeitig ein indigblauer Niederschlag abscheidet. Goldchlorid verursacht in der Lösung des salzsauren Paytins eine purpurrote Fällung und Färbung, während Chlorkalklösung bei vorsichtigem Zusatz zunächst eine dunkelrote, dann eine blaue Färbung hervorruft. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Paytin farblos auf, ebenso auch konzentrierte Salpetersäure; letztere Lösung wird jedoch bald granatrot und endlich gelb gefärbt. Beim Kochen mit Überchlorsäurelösung tritt eine fuchsinrote Färbung auf.

Das **Paytamin**: $C^{21}H^{24}N^2O$, welches neben dem Paytin als amorphe Masse vorkommt, entsteht aus dem Paytin durch molekulare Umlagerung. Es gibt dieselben Reaktionen wie das Paytin (O. Hesse).

Ishwarg. Die Blätter von *Rhazia stricta Dacn.*, eines in Beludschistan, Afghanistan und Arabien einheimischen Baumes, enthalten nach Hooper reichliche Mengen von Alkaloiden. Das eine derselben ist flüchtig und zeigt Coniingeruch, das andere scheint zur Gruppe der Aspidospermabasen zu gehören. Letzteres löst sich in Schwefelsäure mit roter Farbe.

Ibogain findet sich besonders in der Wurzel von *Tabernanthe Iboga*, jedoch ist dasselbe auch in der Stammrinde und in den Blättern dieser Pflanze enthalten. Das Ibogain kristallisiert in langen, durchscheinenden, bei 152° schmelzenden, schwach gelb gefärbten Prismen. An der Luft nimmt es infolge einer Oxydation eine braune Färbung an. Nach Dybowski und Landrin entspricht das Ibogain der Formel $C^{52}H^{66}N^6O^2$, nach Haller und de Niel die als Ibogin bezeichnete Base der Formel $C^{26}H^{32}N^2O^2$. Über das amorphe Alkaloid, welches das Ibogain begleitet, ist bisher nichts Näheres bekannt.

Colchicaceenbasen.

Aus Pflanzen der Familie der Colchicaceen sind bis jetzt folgende Alkaloide isoliert worden: Colchicin, Veratrin, Veratridin, Sabadillin, Sabatrin, Jervin, Veratralbin, Pseudojervin, Protoveratrin, Protoveratridin und Rubijervin.

Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6$ oder $C^{15}H^9(O.CH^3)^3 \begin{cases} NH.CO.CH^3 \\ CO.OCH^3 \end{cases}$.

Das Colchicin ist zuerst von Pelletier und Caventou (i. J. 1820) dargestellt und für identisch mit Veratrin gehalten worden; erst Geiger und Hesse wiesen i. J. 1838 die Eigentümlichkeit desselben nach. Seine Zusammensetzung suchte i. J. 1865 zunächst Hübler ($C^{17}H^{19}NO^5$), später Hertel (1881) und Bender (1885) $C^{17}H^{23}NO^6$, zu ermitteln. Weitere Aufklärung über die chemische Natur des Colchicins ergaben jedoch erst die Untersuchungen von Zeisel (1883 bis 1888).

Das Colchicin findet sich in allen Teilen der Herbstzeitlose, *Colchicum autumnale,* und wie es scheint auch anderer Colchicumarten vor. Am reichlichsten ist es in dem reifen Samen bzw. dessen Schale (0,3 bis 0,8 Proz.) und in den Zwiebelknollen (0,11 bis 0,4 Proz.) enthalten; in geringerer Menge kommt es in den frischen Blüten (0,01 bis 0,02 Proz.) und in den frischen Blättern (0,003 Proz.) vor. Nach Nagelvoort enthalten die frischen Blüten 0,1 Proz., nach Bredemann sogar 0,6 Proz. Colchicin (?).

Zur Darstellung des Colchicins extrahiert man die unzerkleinerten Samen wiederholt mit warmem Alkohol von 90 Proz. (am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat), destilliert von den miteinander gemischten Auszügen den Alkohol ab und verdunstet den Rückstand bei mäßiger Wärme zu Extraktkonsistenz. Der Verdunstungsrückstand wird hierauf zur Abscheidung des beigemengten fetten Öles stark mit Wasser verdünnt, die erzielte Lösung filtriert und das Filtrat wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Die auf diese Weise erhaltenen Lösungen des Colchicins in Chloroform werden durch Abdestillieren von Chloroform befreit, der Rückstand bei mäßiger Wärme ausgetrocknet, hierauf von neuem in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung abermals wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt[1]). Die miteinander gemischten Chloroformlösungen werden bis auf ein kleines Volum abdestilliert, der dickliche Rückstand (etwa von der Konsistenz des Olivenöls) noch warm mit kleinen Mengen absoluten Alkohols so lange versetzt, als sich die hierdurch ausgeschiedenen weißlichen Massen wieder lösen, und die Mischung dann längere Zeit unter 0^0 abgekühlt. Das allmählich ausgeschiedene Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2\,CHCl^3$, ist hierauf abzusaugen, zu pressen, die restierenden gelben, nadelförmigen Kristalle in sehr wenig heißem Wasser zu suspendieren und durch eingeleitete Wasserdämpfe zu zerlegen. Die hierdurch gewonnene wässerige Colchicinlösung ist schließlich im Vakuum einzutrocknen. Aus der Mutterlauge des Chloroform-Colchicins lassen sich durch Einengen und Wiederholen obiger Operationen weitere Kristallisationen von Chloroform-Colchicin gewinnen (Zeisel).

Auch die Fällbarkeit des Colchicins durch Gerbsäure ist zur Reinigung desselben verwendet worden; zu diesem Zwecke schied man das Colchicin aus wässeriger Lösung durch fraktionierte Fällung mit reiner Gerbsäurelösung ab, wobei die ersten und die letzten Anteile des Niederschlages als weniger rein gesondert wurden, zerlegte den gut ausgewaschenen Gerbsäureniederschlag mit geschlämmtem Bleioxyd und extrahierte endlich die Masse mit Alkohol (Hübler).

Eigenschaften. Das Colchicin bildet eine gelblichweiße oder gelbe, gummiartige, amorphe Masse, welche bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Am Licht färbt sich das Colchicin dunkler. Dasselbe ist linksdrehend, besitzt sehr schwach alkalische Reaktion und sehr schwach basische Eigenschaften. Sein Geschmack ist ein anhaltend bitterer, seine Wirkung eine entschieden drastisch-giftige. Es schmilzt bei 145^0; beim Erkalten erstarrt es zu einer spröden, glasartigen Masse. In Wasser, Alkohol und

---

[1]) Sollte es sich um eine annähernde Bestimmung des Colchicins im Colchicumsamen oder in der Colchicumtinktur handeln, so verfahre man, unter Anwendung von 20 g Colchicumsamen oder 50 g Colchicumtinktur, ebenfalls in obiger Weise; die miteinander gemischten, bei der zweiten Ausschüttelung erhaltenen Chloroformlösungen werden dann durch Destillation von Chloroform befreit, der Rückstand nochmals in Wasser gelöst, die Lösung durch ein kleines Filter filtriert, in einem dünnwandigen, gewogenen Schälchen verdampft und das restierende Alkaloid, nach dem Trocknen bis zum konstanten Gewicht, schließlich gewogen.

Chloroform ist es leicht löslich, Äther und Benzol lösen nur wenig, Petroleumäther fast gar nichts davon auf. Die Lösungen des Colchicins sind mehr oder minder intensiv gelb gefärbt. Durch Zusatz starker Mineralsäuren nimmt die Gelbfärbung an Intensität zu.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Colchicin mit intensiv gelber Farbe. Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,4) färbt dasselbe intensiv violett, die Färbung geht jedoch bald in Rotbraun und schließlich in Gelb über. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 ruft eine blauviolette bis indigblaue Färbung hervor. In verdünnter Salpetersäure (spez. Gew. 1,18) löst es sich mit gelber Farbe auf, läßt man jedoch in diese, in einem Porzellanschälchen verteilte gelbe Lösung vom Rande des Schälchens aus konzentrierte Schwefelsäure fließen, so beobachtet man um die Säure herum eine vorübergehende violette Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure, der eine Spur Salpetersäure oder ein Körnchen Salpeter zugesetzt ist, löst das Colchicin mit gelbgrüner Farbe, die dann durch Grün, Blaugrün, Blau, Violett und Weinrot in Gelb übergeht (Dragendorff). Eisenchlorid bewirkt in neutraler oder in salzsaurer Lösung keine Veränderung, wird jedoch die Mischung einige Minuten gekocht, so tritt eine grüne bis schwarzgrüne Färbung ein. Chloroform, welches alsdann damit geschüttelt wird, nimmt je nach der Konzentration bräunliche, rote oder undurchsichtig dunkle Färbung an (Zeisel). Verdünnt man die allmählich rotbraun gewordene Lösung des Colchicins in konzentrierter Salpetersäure mit Wasser und macht alsdann die gelbe Lösung mit Kalilauge alkalisch, so nimmt dieselbe eine schön orangegelbe bis orangerote Färbung an. Chlorwasser verursacht in der wässerigen Lösung des Colchicins einen gelben Niederschlag, welcher sich in Ammoniak mit orangegelber Farbe auflöst.

Durch verdünnte Mineralsäuren wird das Colchicin langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Abspaltung von Methylalkohol in Colchiceïn: $C^{21}H^{23}NO^{6} + \frac{1}{2}H^{2}O$, verwandelt [1 Tl. Colchicin mit 60 Tln. einprozentiger Salzsäure (aus Säure von 1,15 spez. Gew. bereitet) $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden gekocht]. Konzentrierte Kalilauge verharzt das Colchicin, namentlich in der Wärme, vollständig. Durch Erwärmen mit sehr verdünnter Kalilauge wird, unter Abspaltung von Methylalkohol, Colchiceïn gebildet. Alkoholisches Ammoniak (5 Proz.) führt das Colchicin nach vierstündigem Erhitzen auf 100^{0} in kristallisierbares Colchiceïnamid: $C^{15}H^{9}(OCH^{3})^{3}.(NH.CO.CH^{3}).CO.NH^{2}$, über.

Das Colchiceïn: $C^{21}H^{23}NO^{6} + \frac{1}{2}H^{2}O$ oder $C^{15}H^{9}(OCH^{3})^{3}.(NH.CO.CH^{3}).CO.OH + \frac{1}{2}H^{2}O$, bildet farblose, glänzende Blättchen oder zu Warzen vereinigte Nadeln, welche weniger bitter schmecken als das Colchicin. Es löst sich wenig in kaltem, reichlich in kochendem Wasser; in Alkohol und in Chloroform ist es leicht, in Äther und Benzol dagegen schwer löslich. Das Colchiceïn verliert sein Kristallwasser erst bei 140 bis 150^{0}. Wasserfrei schmilzt es bei 172^{0}, wasserhaltig bei 140^{0}. Es reagiert neutral, seine Lösungen sind linksdrehend. Mineralsäuren lösen es mit intensiv gelber Farbe. Das Colchiceïn besitzt schwach saure und schwach basische Eigenschaften. Gegen Agenzien, namentlich gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure, verhält sich das Colchiceïn dem Colchicin sehr ähnlich. Eisenchlorid bewirkt in neutraler, wässeriger Lösung sofort grünbraune, in salzsaurer Lösung grüne bis schwarzgrüne Färbung.

Beim Behandeln mit Natriummethylat und Jodmethyl geht das Colchiceïn wieder in Colchicin (Methylcolchiceïn) über. Mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, liefert es 3 Mol. Jodmethyl. Durch Erhitzen mit der vierfachen Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,15 auf dem Wasserbade werden unter Ab-

spaltung von Essigsäure, bezüglich von Chlormethyl Trimethylcolchicinsäure: $C^{15}H^9(O.CH^3)^3(NH^2)CO.OH + 2H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen), Dimethylcolchicinsäure: $C^{15}H^9(OH)(O:CH^3)^2(NH^2)CO.OH + 4^1/_2 H^2O$ (gelbe, mikroskopische Prismen) und Colchicinsäure: $C^{15}H^9(OH)^3(NH^2)CO.OH$ (braune Flocken) gebildet (Zeisel).

Wird Colchicin in alkalischer Lösung mit $KMnO^4$ oxydiert, so wird neben Oxalsäure Trimethoxyphtalsäure: $C^6H(O.CH^3)^3(CO.OH)^2$, gebildet. Letztere kristallisiert in langen, seidenglänzenden, bei 143 bis 144° schmelzenden Nadeln (A. Windaus).

Das Chloroform-Colchicin: $C^{22}H^{25}NO^6 + 2CHCl^3$ (s. oben) bildet schwach gelb gefärbte, nadelförmige Kristalle, die beim Liegen an der Luft, infolge Abgabe von Chloroform, undurchsichtig werden. Selbst bei 100° wird das Chloroform nur teilweise abgegeben. Beim Reiben oder Zerdrücken im Dunkeln lassen die Kristalle des Chloroform-Colchicins eine bläulichweiße Fluoreszenz wahrnehmen. In kaltem Wasser ist das Chloroform-Colchicin nur wenig löslich, durch heißes Wasser bzw. durch Eindampfen mit Wasser wird es in seine Komponenten zerlegt.

Prüfung. Die Reinheit des Colchicins ergibt sich zunächst durch die Farbe (s. oben), den Schmelzpunkt, die vollständige Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Chloroform, sowie durch die Flüchtigkeit. 0,1 g werde in 1 ccm Wasser gelöst, die Lösung mit 4 ccm verdünnter Schwefelsäure und einigen Körnchen reinen Zinks, sowie, zur gleichmäßigen Wasserstoffentwicklung, mit einem bis zwei Tropfen Kupfersulfatlösung versetzt. Nach Verlauf von einer Stunde werde die Flüssigkeit mit 10 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit einigen Tropfen Salpetersäure und Silbernitratlösung versetzt: es trete alsdann keine oder doch nur eine sehr geringe Trübung von gebildetem Chlorsilber ein: Chloroform-Colchicin.

Nachweis des Colchicins in toxikologischen Fällen. Für den forensisch-chemischen Nachweis des Colchicins ist es von Wichtigkeit, daß dasselbe, abweichend von der überwiegenden Mehrzahl der Alkaloide, schon der sauren Lösung durch Schütteln mit Äther, besser noch mit Chloroform, nicht dagegen mit Benzol oder Petroleumäther entzogen wird. Die Reinigung des nach dem freiwilligen Verdunsten jener Lösungsmittel zurückbleibenden Colchicins kann leicht in der Weise bewirkt werden, daß man den Verdunstungsrückstand in Wasser löst, das Colchicin durch Gerbsäure fällt, den Niederschlag nach dem Abfiltrieren und sorgfältigen Auswaschen durch feuchtes Bleioxyd zersetzt und die Masse alsdann mit Alkohol oder mit Äther oder Chloroform von neuem extrahiert. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien zeichnen sich besonders Gerbsäure, Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Wismutjodid und Goldchlorid durch Empfindlichkeit aus; Platinchlorid, Pikrinsäure, Kalium-Cadmiumjodid und Kalium-Quecksilberjodid rufen erst in konzentrierteren Colchicinlösungen Fällungen hervor. Besonders charakteristisch für das Colchicin ist sein Verhalten gegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bis 1,5 (s. oben); die hierbei auftretende violettblaue Färbung zeigt sich besonders schön (noch bei $^1/_5$ mg), wenn man einen Tropfen Salpetersäure vom Rande eines Porzellanschälchens auf den darauf befindlichen Verdunstungsrückstand von gereinigtem Colchicin auffließen läßt. Auch die Löslichkeit in Wasser und das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Eisenchlorid (s. oben) sind für das Colchicin charakteristisch.

Im normalen Bier ist ein Stoff enthalten, welcher insofern eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Colchicin hat, als er dem zur Extraktkonsistenz eingedampften Bier unter den gleichen Bedingungen wie das Colchicin durch

Äther usw. entzogen wird und seine Lösung auch durch Gerbsäure, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Phosphomolybdänsäure und Quecksilberjodid-Jodkalium gefällt wird. Dieser alkaloidartige Stoff ist jedoch nicht giftig und liefert mit konzentrierter Salpetersäure nur eine rosenrote, dagegen keine violettblaue Färbung (Dannenberg).

Auch in faulenden Leichenteilen einer 22 Monate alten Leiche ist von Baumert ein gelb gefärbtes, in Wasser lösliches Ptomain aufgefunden worden, welches Ähnlichkeit mit Colchicin zeigte. Dasselbe konnte durch Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol aus saurer Lösung ausgeschüttelt werden (Colchicin geht hierbei nicht in Benzol über, wohl aber Colchiceïn). Durch konzentrierte Schwefelsäure wurde jenes Ptomain gelb, durch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 schmutzigrot, kaum violett und schließlich karminrot gelöst. Mit Eisenchlorid lieferte es keine Colchicin- und Colchiceïnreaktion.

Zur Unterscheidung des Colchicins von den Ptomainen empfiehlt E. Barillot, eine geringe Menge des gereinigten Colchicins mit 0,25 g Oxalsäure zu verreiben und diese Mischung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einem geschlossenen Röhrchen eine Stunde lang auf 120° im Ölbade zu erhitzen. Das gelbbraune, mit Wasser verdünnte Reaktionsprodukt färbt sich auf Zusatz von Alkali im Überschuß rot. Säuert man hierauf mit Essigsäure an und schüttelt mit Chloroform aus, so verbleibt beim Verdunsten des letzteren ein gelber, harzartiger Rückstand, der durch Salpetersäure vom spez Gew. 1,4 rotviolett gefärbt wird. Ptomaine sollen eine ähnliche Reaktion nicht liefern.

Alkaloide des Sabadillsamens.

Von den Alkaloiden, welche in dem Sabadillsamen enthalten sind, sind bis jetzt nur das kristallisierte Veratrin (Cevadin) und das damit isomere Veratridin (wasserlösliche Veratrin), aus deren innigem Gemisch das offizinelle Veratrin besteht, näher studiert worden. Die Kenntnis der übrigen, in dem Sabadillsamen enthaltenen Basen, wie des Sabadillins und des Sabatrins, ist bisher eine sehr lückenhafte.

Offizinelles Veratrin.

Geschichtliches. Das Veratrin ist i. J. 1828 von Meissner im Sabadillsamen entdeckt worden. Unabhängig davon isolierten Pelletier und Caventou im darauf folgenden Jahre dasselbe Alkaloid, und zwar sowohl aus dem Sabadillsamen, als auch aus der weißen Nieswurz (?). Näher untersucht wurde das Veratrin besonders von Merck, Weigelin, E. Schmidt und Köppen, Wright und Luff, Bosetti, Freund und Schwarz u. a.

Vorkommen. Das offizinelle Veratrin, gewöhnlich schlechtweg „Veratrin" genannt, findet sich in einer Menge von etwa 1 Proz. in dem Sabadillsamen, den Samen von *Sabadilla officinalis* s. *Veratrum officinale* s. *Asagraea officinalis*. Auch in den Rhizomen von *Veratrum album* (Pelletier, Caventou) und *V. viride* (Wright, Luff) soll dieses Alkaloid vorhanden sein (?).

Darstellung. Zur Gewinnung des Veratrins dient der zerkleinerte, von den Hülsen befreite Sabadillsamen[1]). Zur Darstellung desselben kocht

[1]) Das Fett der Sabadillsamen setzt sich aus 50 Proz. Ölsäure, 36,3 Proz. Palmitinsäure, 4,12 Proz. Phytosterin vom Schmelzp. 148° und 9,55 Proz. Glycerin zusammen. Das ätherische Öl der Sabadillsamen enthält Methyl- und Äthyläther der Oxymyristinsäure und Veratrumsäure, Aldehyde der kohlenstoffärmeren Fettsäuren und hochsiedende Polyterpene (E. Opitz).

man die Sabadillsamen wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, koliert heiß die einzelnen Auszüge, dampft sie so weit ein, daß ihr Gewicht dem des angewendeten Samens entspricht, läßt alsdann absetzen, filtriert und versetzt sie bei Siedehitze mit Ammoniak im Überschuß. Die abgeschiedene braune, harzartige Masse ist hierauf zu sammeln, mit heißem Wasser so lange auszuwaschen, bis das ablaufende Waschwasser ungefärbt erscheint, und alsdann zu trocknen. Zur Trennung des eigentlichen Veratrins von beigemengtem Harz usw. behandelt man das braune, trockene Rohveratrin so oft mit Äther, als noch etwas davon in Lösung geht, befreit sodann die Lösungen durch Destillation vollständig von Äther, löst den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fällt die filtrierte Lösung von neuem in der Siedehitze durch überschüssiges Ammoniak. Zur weiteren Reinigung des als gelblichweiße, zusammengeballte Masse ausgeschiedenen Veratrins wird dasselbe mehrere Male mit Wasser ausgekocht, dann gesammelt, mit heißem Wasser ausgewaschen, von neuem in verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung in der Siedehitze abermals durch Ammoniak abgeschieden. Erscheint das auf diese Weise gewonnene Veratrin noch nicht vollkommen weiß, so löse man es nach dem Trocknen abermals in Äther und behandle es von neuem in der oben angegebenen Weise (Ausbeute 1 Proz.).

Die Darstellung des Veratrins läßt sich auch vorteilhaft in der Weise bewirken, daß man die zerkleinerten Sabadillsamen nach Zusatz von etwas Calciumhydroxyd wiederholt mit Alkohol bei mäßiger Wärme extrahiert, die erzielten Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit, den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser aufnimmt, die erhaltene Lösung nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett und Harz trennt, letzteres durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit etwas Äther oder Petroleumäther vollständig daraus entfernt und endlich in der Siedehitze durch Ammoniak das Veratrin abscheidet. Das auf diese Weise gewonnene Veratrin ist alsdann, wie oben erörtert, durch Behandlung mit Äther usw. zu reinigen.

Bei der Abscheidung des Veratrins durch Ammoniak, besonders des zuvor genügend gereinigten, ist es vorteilhaft, die Fällung fraktioniert vorzunehmen und hierbei die zunächst ausgeschiedene, gewöhnlich noch etwas gefärbte Base von der Hauptmenge derselben zu trennen.

Eigenschaften. Das reine offizinelle Veratrin ist ein weißes, geruchloses, sehr giftig wirkendes, amorphes, nur unter dem Mikroskop kristallinisch erscheinendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. An kaltes und siedendes Wasser gibt dasselbe nur wenig ab, immerhin jedoch so viel, um dem Filtrat eine schwach alkalische Reaktion und einen brennend scharfen Geschmack zu verleihen. Im frisch gefällten, fein verteilten Zustande ist das Veratrin bei weitem reichlicher in kaltem Wasser löslich, als nach dem Trocknen. Erwärmt man eine derartige kalt gesättigte Lösung gelinde, so tritt eine Trübung ein, die jedoch beim Erkalten der Flüssigkeit wieder verschwindet, wird die Lösung aber längere Zeit auf 100° erhitzt, so scheidet sich ein Niederschlag aus, welcher in der Kälte nicht wieder verschwindet. Auf diesem Verhalten des Veratrins beruht die Erscheinung, daß dasselbe durch Ammoniak usw. aus seinen Lösungen in verdünnten Säuren nur bei Siedehitze, nicht dagegen bei gewöhnlicher Temperatur vollständig abgeschieden wird. In Alkohol (1 : 4) und in Chloroform (1 : 2) ist das Veratrin leicht löslich, weniger leicht, jedoch auch vollständig in Äther (1 : 10), Amylalkohol und Benzol. Diese Lösungen reagieren alkalisch; sie färben infolgedessen angefeuchtetes rotes Lackmuspapier blau. Das Veratrin schmilzt

bei 150 bis 155° zu einer gelblichen Flüssigkeit, welche zu einer durchscheinenden harzartigen Masse erstarrt.

Wird das Veratrin mit etwa der 100fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure verrieben, so färbt sich letztere zunächst gelb, allmählich geht die Färbung in Orange, dann in Rot und endlich in ein intensives Kirschrot über. Die Lösung des Veratrins in konzentrierter Schwefelsäure zeigt anfänglich eine grüngelbe Fluoreszenz (O. Henry). Durch das Froehdesche Reagens werden die gleichen Farbenerscheinungen, nur etwas schneller, hervorgerufen wie durch konzentrierte Schwefelsäure. Ähnlich wirkt auch Erdmannsches Reagens. Bestreut man die in dünner Schicht in einem Porzellanschälchen ausgebreitete gelbe Lösung des Veratrins in konzentrierter Schwefelsäure mit einer geringen Menge gepulverten Zuckers, so tritt allmählich eine grüne und zuletzt eine intensiv blaue Färbung auf, die etwa nach einer Stunde zu verblassen beginnt. Diese höchst charakteristische und empfindliche Reaktion gelingt noch besser, wenn man das Alkaloid mit etwa der 6fachen Menge Rohrzucker innig mischt und alsdann das Gemenge mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure verreibt (Weppen). Die anfänglich gelblich gefärbte Mischung nimmt nach einiger Zeit vom Rande her eine grasgrüne und endlich eine rein blaue Färbung an. Durch konzentrierte Salpetersäure wird das Veratrin nur gelb gefärbt. Erwärmt man dagegen eine geringe Menge desselben einige Zeit mit 1 bis 2 ccm rauchender Salzsäure, so erhält man eine schön kirschrot gefärbte, sich wochenlang unverändert haltende Lösung (noch mit 0,2 mg) — Trapp —.

Fügt man zu 1 ccm reiner Schwefelsäure 3 bis 4 Tropfen einer wässerigen Furfurollösung (s. S. 1000) und bringt 3 bis 5 Tropfen dieser Schwefelsäure derartig mit einer Spur Veratrin in einem Porzellanschälchen zusammen, daß letzteres nur am Rande mit dem Reagens in Berührung kommt, so zieht sich von dem Veratrin aus alsbald ein dunkler Streifen durch die furfurolhaltige Schwefelsäure, welcher nach vorn zu dunkelgrün, am Ausgangspunkt blau und blauviolett erscheint. Mischt man hierauf die Flüssigkeit, so färbt sie sich dunkelgrün und nach einiger Zeit blau und violett (E. Laves).

Über das Verhalten des Veratrins bei der Vitalischen Reaktion siehe Atropin.

Das reine offizinelle Veratrin besteht aus einem sehr innigen Gemisch, von dem Äußeren nach amorpher Beschaffenheit, zweier isomerer Alkaloide der Formel $C^{32}H^{49}NO^{9}$, von denen das eine kristallisierbar und in Wasser so gut wie unlöslich — kristallisiertes Veratrin (Cevadin) —, das andere nicht kristallisierbar, dagegen in Wasser löslich ist — Veratridin (wasserlösliches Veratrin) —. Verhältnismäßig kleine Mengen des ersteren Alkaloids reichen hin, um das andere in Wasser unlöslich zu machen, andererseits genügen geringe Mengen des letzteren, um ersteres an der Kristallisation zu hindern. Daher gelingt es weder, die kristallisierbare Base durch direkte Umkristallisation des offizinellen Veratrins aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel zu isolieren, noch das wasserlösliche Alkaloid durch einfaches Ausziehen mit Wasser daraus zu gewinnen.

Zur Darstellung von kristallisiertem Veratrin: $C^{32}H^{49}NO^{9}$ (Cevadin), löst man das offizinelle (in Äther vollkommen lösliche) Veratrin in einem Becherglase in starkem Alkohol auf, erwärmt die Lösung auf 60 bis 70°, fügt unter Umrühren so viel warmen Wassers zu, bis sich in der Flüssigkeit eine dauernde Trübung zeigt, beseitigt letztere sodann durch Zusatz von wenig Alkohol wieder und läßt alsdann die Lösung bei 60 bis 70° langsam verdunsten. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich beträchtliche

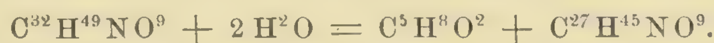
Mengen eines weißen Kristallmehles aus, welches man sammelt, absaugt, mit wenig verdünntem Alkohol nachwäscht und aus heißem Alkohol schließlich umkristallisiert. Die von dem Kristallmehl getrennte Flüssigkeit wird hierauf zur Erzielung einer weiteren Kristallabscheidung noch heiß mit etwas Alkohol bis zur vollkommenen Klärung versetzt und abermals langsam bei etwa 60 bis 70° verdunstet. Durch öfteres Wiederholen dieser Operation gelingt es, etwa ein Drittel vom angewendeten Veratrin in Kristalle zu verwandeln. Dampft man die Lösung des offizinellen Veratrins in verdünntem Alkohol, nachdem keine Abscheidung von kristallisierter Base mehr stattfindet, bei 60 bis 70° so weit ein, bis ein Geruch nach Alkohol nicht mehr wahrzunehmen ist, so scheidet sich eine beträchtliche Menge einer harzartigen Masse aus, welche in ihrer Zusammensetzung der des angewendeten offizinellen Veratrins entspricht, nur ist das Mengenverhältnis der darin enthaltenen Basen ein etwas anderes als in letzterem. Die über jenem harzartigen Produkt befindliche wässerige Flüssigkeit enthält das Veratridin (wasserlösliche Veratrin) in Lösung, und kann letzteres daraus durch rasches Verdunsten im Vakuum über Schwefelsäure gewonnen werden (E. Schmidt, Köppen, Bosetti).

Das **kristallisierte Veratrin**: $C^{32}H^{49}NO^9$ oder $C^{27}H^{41}NO^6(OH)(O.C^5H^7O)$, **Cevadin**, bildet farblose, durchsichtige, konzentrisch gruppierte Nadeln, welche leicht in kochendem, schwerer in kaltem Alkohol löslich sind. Die anfänglich vollständig durchsichtigen Kristalle enthalten meist 2 Mol. Kristallalkohol; beim Aufbewahren werden dieselben infolge von Verwitterung trübe und undurchsichtig. In seinen Reaktionen verhält sich das kristallisierte Veratrin ebenso wie das offizinelle. Sein Staub reizt ebenfalls zum Niesen. Getrocknet, schmilzt es bei 205°.

Die einfachen Salze des kristallisierten Veratrins sind nicht kristallisierbar. Sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{49}NO^9, HCl + AuCl^3$, scheidet sich aus heißem Alkohol in schön gelben, nadelförmigen Kristallen aus; Schmelzp. 182°.

Durch Kochen mit einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd in verdünntem Alkohol wird das kristallisierte Veratrin in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$, und in Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^9$, gespalten (Bosetti).

Ein Teil der bei dieser hydrolytischen Spaltung gebildeten Angelicasäure erleidet unter Umständen eine molekulare Umlagerung zu Methyl-Crotonsäure:



$$C^{32}H^{49}NO^9 + 2H^2O = C^5H^8O^2 + C^{27}H^{45}NO^9.$$

Wird das kristallisierte Veratrin (20 g) mit 80 ccm absolutem Alkohol und 8 ccm heiß gesättigter alkoholischer Kalilauge 15 bis 20 Minuten lang gekocht, so erstarrt die Lösung beim Erkalten zu einem Brei von feinen Nadeln einer Kaliumverbindung des Cevins: $C^{27}H^{41}NO^8K^2$. Hieraus kann durch Absaugen, Lösen der Kristallmasse in Wasser und Einleiten von CO^2 in diese Lösung kristallisierbares Cevin: $C^{27}H^{43}NO^8$, erhalten werden (Freund, Schwarz).

Bei der trockenen Destillation liefert das kristallisierte Veratrin, neben anderen Produkten, Methyl-Crotonsäure und β-Picolin. Letztere Base entsteht auch bei der Destillation des Veratrins mit Ätzkalk (Ahrens).

Beim Anreiben mit Bromwasser liefert das kristallisierte Veratrin ein gelbes, amorphes Tetrabromid: $C^{32}H^{49}NO^9Br^4$, welches durch Behandeln mit verdünnter Kalilauge in ein gelbes Dibromid: $C^{32}H^{49}NO^9Br^2$, übergeht (Ahrens). Durch Einwirkung von Benzoesäureanhydrid auf kristallisiertes Veratrin bei 100° wird Benzoylveratrin: $C^{32}H^{48}(C^7H^5O)NO^9$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid Acetylveratrin: $C^{32}H^{48}(C^2H^3O)NO^9$, ge-

bildet. Durch Einwirkung von Jodmethyl in ätherischer Lösung entsteht kristallinisches Veratrinmethyljodid: $C^{32}H^{49}NO^{9}.CH^{3}J$. Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$, sind in dem kristallisierten Veratrin nicht vorhanden.

Das Cevidin: $C^{27}H^{45}NO^{9}$, bildet eine amorphe, gelblichweiße, bei 182 bis 185° schmelzende, alkalisch reagierende Masse, deren Staub nicht zum Niesen reizt. In Wasser, Alkohol, Amylalkohol und Chloroform ist es leicht löslich, weniger leicht in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Gegen konzentrierte Schwefelsäure, Froehdes Reagens und konzentrierte Salzsäure verhält es sich ebenso wie das offizinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Zucker und Schwefelsäure nur eine rötlichbraune Färbung.

Das Cevin: $C^{27}H^{43}NO^{8} + 3\frac{1}{2}H^{2}O$, scheidet sich aus verdünntem Alkohol in triklin-hemiedrischen Kristallen aus, die bei 105 bis 110° ihr Kristallwasser verlieren. Dasselbe sintert bei 155 bis 160° zusammen, verwandelt sich bei 165 bis 170° in ein durchsichtiges Harz, welches erst bei 195 bis 200° vollständig schmilzt. Wasserstoffsuperoxyd führt das Cevin in Cevinoxyd: $C^{27}H^{43}NO^{9}$, über; weiße, in Wasser schwer lösliche, bei 275 bis 278° schmelzende Stäbchen.

Das **Veratridin**: $C^{32}H^{49}NO^{9}$ **(wasserlösliche Veratrin)**, bildet eine amorphe, gelblichweiße, bei 150 bis 155° schmelzende Masse, welche sich in etwa 33 Tln. Wasser löst, in Äther aber schwer löslich ist. Der Staub desselben reizt stark zum Niesen. Gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure und gegen Froehdesches Reagens verhält es sich ebenso wie das offizinelle Veratrin, mit Schwefelsäure und Zucker liefert es jedoch nur eine rötlichbraune Färbung. Bei längerer Berührung mit Wasser oder beim Erwärmen seiner wässerigen Lösung auf 100° geht das Veratridin in veratrumsaures Veratroin: $C^{55}H^{92}N^{2}O^{16}, C^{9}H^{10}O^{4} + 2H^{2}O$, über (Bosetti):



$$2C^{32}H^{49}NO^{9} + 4H^{2}O = [C^{55}H^{92}N^{2}O^{16}, C^{9}H^{10}O^{4} + 2H^{2}O].$$

Das Veratroin: $C^{55}H^{92}N^{2}O^{16}$ (Verin), ist eine gelblichweiße, bei 143 bis 148° schmelzende, amorphe Masse, deren Staub heftig zum Niesen und Husten reizt. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther. Gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure und gegen Froehdesches Reagens verhält es sich ebenso wie das offizinelle Veratrin; auch mit Zucker und Schwefelsäure ruft es ebenso wie jenes eine Blaufärbung hervor.

Das offizinelle Veratrin löst sich leicht in verdünnten Säuren auf; letztere werden hierbei vollständig neutralisiert unter Bildung von Salzen, welche jedoch ebensowenig kristallisierbar sind, wie die des kristallisierten Veratrins (Cevadins). Beim Verdunsten ihrer Lösungen bleiben sie als durchscheinende, harzartige, in Wasser leicht lösliche, bitter und zugleich scharf schmeckende Massen zurück.

Das Veratrinsulfat: $(C^{32}H^{49}NO^{9})^{2}H^{2}SO^{4}$, und das Veratrinhydrochlorid: $C^{32}H^{49}NO^{9}, HCl$, bereitet durch Neutralisation von verdünnter Schwefelsäure, bezüglich Salzsäure mit gepulvertem, offizinellem Veratrin und Verdunstenlassen der Lösungen über Schwefelsäure, bilden amorphe, leicht zerreibliche Massen, welche wegen ihrer Löslichkeit in Wasser eine Anwendung in der Tierarzneikunde finden.

Das offizinelle Veratrin findet als äußerliches Arzneimittel Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des offizinellen Veratrins ergibt sich durch die rein weiße Farbe desselben, sowie durch seine vollkommene Löslichkeit in Alkohol (1 : 4), Äther (1 : 10), Chloroform (1 : 2) und in ver-

dünnten Säuren. An kochendes Wasser gebe es nur sehr wenig ab. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrenne es, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Seine alkoholische Lösung werde durch Platinchlorid nicht gefällt.

Bei dem Nachweis des Veratrins in toxikologischen Fällen handelt es sich nur um die Konstatierung der An- oder Abwesenheit des offizinellen Alkaloids. Es ist hierbei zu beachten, daß das Veratrin auch aus schwach sauren Lösungen von Äther und Benzol in sehr geringer, von Amylalkohol und Chloroform sogar in beachtenswerter Menge aufgenommen wird. Die wässerige Lösung (0,5 ccm) des Veratrins in schwefelsäurehaltigem Wasser wird in einer Verdünnung von 1 : 5000 noch durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium sehr deutlich, durch Phosphowolframsäure und Wismutjodid-Jodkalium nur schwach getrübt. Goldchlorid und Pikrinsäure zeigen unter den gleichen Bedingungen nur noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 das Veratrin an. Zur speziellen Charakterisierung des Veratrins dient sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure, Froehdesches Reagens und gegen Schwefelsäure und Zucker (s. oben).

Die von Couerbe und von Wright und Luff als *Veratrin* bezeichnete amorphe Base des Sabadillsamens ($C^{37}H^{53}NO^{11}$ [?]), welche ein kristallisierbares Sulfat und Hydrochlorid liefert und bei dem Kochen mit alkoholischer Kalilösung in Veratrumsäure und eine neue Base, das Verin: $C^{28}H^{45}NO^{8}$, gespalten werden soll, ist vielleicht identisch mit dem im vorstehenden beschriebenen Veratridin (wasserlöslichem Veratrin).

Sabadillin: $C^{21}H^{35}NO^{7}$ (Hesse), ist nach Weigelin neben dem kristallisierten Veratrin und dem Veratridin in dem Sabadillsamen enthalten. Da dieses Alkaloid in Äther kaum löslich ist, so bleibt es bei der Behandlung des Rohveratrins mit diesem Lösungsmittel (s. S. 1611) ungelöst zurück und kann aus dem Rückstand durch Umkristallisation aus siedendem Benzol im reinen Zustande isoliert werden. Das Sabadillin scheidet sich aus Benzol in farblosen, nadel- oder tafelförmigen, bei 200^{0} schmelzenden Kristallen aus, welche sich in 150 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in Alkohol, in Spuren aber nur in Äther lösen. Gegen konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salzsäure und Froehdesches Reagens verhält sich das Sabadillin ebenso wie das offizinelle Veratrin, dagegen liefert es mit Schwefelsäure und Zucker keine Grün- oder Blaufärbung, sondern nur Rot- und Rotviolettfärbung. Mit dem Sabadillin zeigt das von Wright und Luff als amorphe Base des Sabadillsamens beschriebene Cevadillin: $C^{34}H^{53}NO^{8}$ (?), eine gewisse Ähnlichkeit.

Sabatrin: $C^{26}H^{45}NO^{9}$ (Hesse), welches nach Weigelin ebenfalls in dem Sabadillsamen enthalten ist, unterscheidet sich von dem offizinellen Veratrin durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser (1 : 40), von dem Sabadillin durch seine Löslichkeit in Äther. Bei der Darstellung des offizinellen Veratrins verbleibt es in den ammoniakalischen Mutterlaugen (s. S. 1611). Das Sabatrin bildet eine mehr oder minder gefärbte, harzartige Masse, welche in Chloroform, Benzol, Alkohol, Amylalkohol und Petroleumäther löslich ist. Gegen Agenzien verhält es sich wie das Sabadillin.

In neuerer Zeit (1891) sind von E. Merck zwei weitere Alkaloide des Sabadillsamens, das Sabadin und das Sabadinin, beschrieben. In welcher Beziehung dieselben zu den bisher bekannt gewordenen Alkaloiden des Sabadillsamens stehen, läßt sich vorläufig nicht sagen.

Sabadin und Sabadinin sollen neben Veratralbin (s. unten) auch in den Zwiebeln der Death camas, der Wa-i-mas der Nez-Perce-Indianer, enthalten sein (H. B. Slade).

Sabadin: $C^{29}H^{51}NO^{8}$, wird am zweckmäßigsten aus seinem schwer löslichen Nitrat durch Sodalösung und darauffolgendes Ausschütteln mit Äther gewonnen. Es ist für dasselbe, ebenso wie für das Sabadinin charakteristisch, daß es aus der Lösung seiner Salze durch Ätzalkalien, Ammoniak und Alkalicarbonate in der Kälte nicht gefällt wird, sondern erst beim Erwärmen. Das Sabadin kristallisiert aus Äther in kurzen Nadeln, aus Alkohol in porzellanartigen Krusten, die bei 239° schmelzen. Im kristallisierten Zustande ist es in Wasser und in Äther wenig löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, grünlich fluoreszierender Farbe, die allmählich in Blutrot und Violett übergeht. Der Staub des Sabadins reizt zum Niesen. Das Hydrochlorid, Hydrobromid, Nitrat und Golddoppelsalz des Sabadins sind kristallisierbar.

Sabadinin: $C^{27}H^{45}NO^{8}$, wird aus seinem Sulfat, ähnlich wie das Sabadin, gewonnen. Es ist in Äther schwer löslich und kristallisiert daraus in sehr feinen, zu Haufen gruppierten Nadeln, die Ähnlichkeit mit Schimmelpilzkolonien zeigen. Es beginnt gegen 160° zusammenzusintern, um sich bei höherer Temperatur allmählich zu zersetzen. In Wasser ist das Sabadinin ziemlich leicht löslich, ebenso in Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter Farbe. Es reizt nicht zum Niesen. Das Hydrochlorid, Sulfat und Golddoppelsalz sind kristallisierbar.

Alkaloide der Nieswurzel.

Die Rhizome der verschiedenen Nieswurzelarten enthalten ebenfalls eine Anzahl von Alkaloiden, von denen bisher das Jervin, das Veratralbin, das Protoveratrin, das Protoveratridin, das Pseudojervin und das Rubijervin aus der weißen Nieswurzel isoliert worden sind. Mit der Untersuchung dieser Basen beschäftigten sich Pelletier, Caventou, Simon, Will, Tobien, Wright, Luff und in neuerer Zeit (1890) besonders G. Salzberger.

Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3} + 2H^{2}O$, ist neben anderen Alkaloiden in den Rhizomen von *Veratrum album* (0,13 Proz.), *V. viride* (0,02 Proz.), *V. Lobelianum* und *V. nigrum* enthalten. Zur Darstellung des Jervins usw. extrahiert man die zerkleinerten Rhizome von *Veratrum album* mit Alkohol, der mit Weinsäure angesäuert ist, befreit den erhaltenen Auszug durch Destillation von Alkohol und durch Zusatz von Wasser von beigemengtem Harz, und unterwirft alsdann die filtrierte Lösung mit Sodalösung einer fraktionierten Fällung. Die Fraktion I enthält im wesentlichen Pseudojervin: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, die Fraktion II und III ein Gemenge von Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$, und Rubijervin: $C^{26}H^{43}NO^{2}$, und Fraktion IV fast nur das amorphe, wohl kaum einheitliche Veratralbin: $C^{28}H^{43}NO^{5}$. Zur Isolierung des Jervins kristallisiert man die Fraktionen II bzw. III zunächst wiederholt aus siedendem Äther um, führt alsdann die Base in das schwer lösliche Sulfat über — Rubijervinsulfat bleibt in den Mutterlaugen — und scheidet hieraus schließlich die freie Base durch Kochen mit Natriumcarbonat und Alkohol ab. Vgl. auch G. Salzberger, Archiv der Pharmazie 1890, S. 462 u. f., sowie G. Bredemann, Apotheker-Zeitung **21**, S. 41 u. 53.

Das Jervin: $C^{26}H^{37}NO^{3}$ (Wright, Luff, Salzberger), bildet lockere, weiße, bei 238° schmelzende, 2 Mol. Wasser enthaltende Kristalle, welche kaum in Wasser, schwer in Äther und in Benzol, leicht in Chloroform und in siedendem Alkohol löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure färbt dasselbe zunächst gelb, allmählich braun und schließlich grünlichbraun; auf

Zusatz von Rohrzucker tritt eine Blaufärbung ein. Von den Salzen des Jervins sind das essigsaure und phosphorsaure in Wasser leicht löslich, das salzsaure, salpetersaure und schwefelsaure dagegen schwer löslich und daher leicht kristallisierbar. Das Golddoppelsalz: $C^{26}H^{37}NO^{3}$, $HCl + AuCl^{3}$, ist nur kristallinisch.

Das **Rubijervin**: $C^{26}H^{43}NO^{2} + H^{2}O$, bildet farblose, bei 240 bis 246° schmelzende Kristalle. Sein Sulfat ist in verdünnter Schwefelsäure leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst die freie Base mit gelber, allmählich in Orangegelb und schließlich in Braunrot übergehender Farbe. Beim Erwärmen der Lösung in Phosphorsäure auf dem Wasserbade tritt Violettfärbung auf (Wright, Luff, Salzberger).

Das **Pseudojervin**: $C^{29}H^{43}NO^{7}$, ist von den kristallisierbaren Basen des *Veratrum album* in Äther am schwersten löslich. Aus Alkohol, in dem es ebenfalls sehr schwer löslich ist, kristallisiert es in dünnen, sechsseitigen Tafeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe. Es schmilzt bei 299°. Sein Sulfat ist schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich (Wright, Luff, Salzberger).

Das **Protoveratrin**: $C^{32}H^{51}NO^{11}$, ist die giftigste der Veratrumbasen. Zur Darstellung dieses Alkaloids wird das Rhizompulver zunächst mit Petroleumäther entfettet und dann mit Alkohol von 80 Proz. erschöpft. Das von Alkohol befreite Extrakt wird hierauf mit essigsäurehaltigem Wasser extrahiert, aus der Lösung Jervin und Rubijervin mit fester Metaphosphorsäure gefällt, das Filtrat hiervon mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Beim Abdestillieren des Äthers scheidet sich das Protoveratrin schon kristallinisch aus und kann dann durch Umkristallisieren aus starkem Alkohol gereinigt werden. Kleine, glänzende, monokline, bei 245 bis 250° unter Schwärzung schmelzende Kristalle, die in fast allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüner, allmählich in Blau und schließlich in Violett übergehender Farbe (Salzberger).

Protoveratridin: $C^{26}H^{45}NO^{8}$, ist vielleicht nur ein Spaltungsprodukt des Protoveratrins. Dasselbe wird gewonnen, indem man ein Gemisch aus 10 Tln. Rhizompulver, 3 Tln. Barythydrat und 5 Tln. Wasser wiederholt mit Äther ausschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers scheidet sich allmählich ein kristallinisches Gemisch von viel Jervin und wenig Protoveratridin aus, das leicht durch heißen absoluten Alkohol, worin das Protoveratridin fast unlöslich ist, getrennt werden kann. Durch Umkristallisieren aus viel heißem Chloroform resultiert das Protoveratridin in Form von farblosen, vierseitigen Blättchen, die bei 265° schmelzen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zunächst mit violetter, dann kirschroter Farbe (Salzberger).

Das Rhizom von *Veratrum viride* enthält dieselben Alkaloide, wie das von *V. album*, jedoch in geringerer Menge. In beiden Veratrumarten sollen sich auch geringe Mengen von Veratrin (?) und von einer meist amorphen Base, Veratroidin (?), vorfinden. Das **Veratroidin**: $C^{24}H^{37}NO^{7}$, ist nach Tobien eine amorphe, in Wasser ziemlich leicht lösliche, giftige Base, die auch von Alkohol, Äther und Chloroform gelöst wird. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie das Veratrin, gegen Schwefelsäure und Zucker wie das Sabadillin. Von konzentrierter Salzsäure wird es in der Kälte mit rötlicher Farbe gelöst, jedoch verschwindet die Färbung beim Erwärmen.

Aconitumbasen.

Die wirksamen Bestandteile der verschiedenen Aconitumarten bestehen aus Gemischen mehrerer Alkaloide, deren Natur und Mengenverhältnisse sowohl von der Art der betreffenden Pflanze, als auch von den Wachstumsverhältnissen derselben wesentlich beeinflußt werden. Die chemische Kenntnis der Aconitumbasen läßt zum Teil noch vieles zu wünschen übrig.

1. Alkaloide aus *Aconitum Napellus*.

Die Hauptmenge der Basen, welche in den Knollen von *Aconitum Napellus* enthalten ist, bildet ein kristallisierbares Alkaloid, das Aconitin, dem wechselnde Mengen von amorphen Basen beigemischt sind. Die als Pikroaconitin bezeichnete Aconitumbase besteht aus Benzoylaconin (Isoaconitin), das als Napellin bezeichnete amorphe Alkaloid, welches neben Pikroaconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* und von anderen Aconitumarten enthalten sein soll, vielleicht nur aus einem Gemisch von Aconitin mit Benzoylaconin, Aconin und anderen Zersetzungsprodukten der eigentlichen Aconitumbasen. Ob die Knollen von *Aconitum Napellus* auch geringe Mengen von Pseudoaconitin enthalten, ist sehr zweifelhaft. Nach Mandelin enthalten dieselben kein Pseudoaconitin, sondern nur Aconitin und amorphe Basen.

Aconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$.

Geschichtliches. Das Aconitin ist im unreinen Zustande zuerst von Geiger und Hesse i. J. 1833 aus dem Kraut von *Aconitum Napellus* dargestellt. Im kristallisierten Zustande bereiteten dasselbe Groves (1862) und später Duquesnel (1871). In chemischer Reinheit ist es erst (1876) von Wright und Luff isoliert und durch die Formel $C^{33}H^{43}NO^{12}$ charakterisiert worden. Nach Jürgens kommt dem Aconitin die Formel $C^{33}H^{47}NO^{12}$ zu, nach Dunstan dagegen $C^{33}H^{45}NO^{12}$, nach Ehrenberg und Purfürst $C^{32}H^{43}NO^{11}$ und endlich nach Freund $C^{34}H^{47}NO^{11}$. Letztere Formel ist durch die Untersuchungen von H. Schulze (1906) bestätigt worden.

Vorkommen. Das Aconitin findet sich gebunden an Aconitsäure, neben anderen Basen (s. oben), besonders in dem Kraut (0,3 Proz. Gesamtalkaloid) und in den Knollen (0,56 und mehr Prozente Gesamtalkaloid) von *Aconitum Napellus*. In geringer Menge soll dasselbe auch in den Knollen von *Aconitum ferox*, *A. Stoerkeanum*, *A. variegatum*, *A. Anthora*, *A. paniculatum*, *A. Lycoctonum* und verwandten Aconitumarten vorkommen (?).

Darstellung. Behufs Gewinnung von reinem Aconitin extrahiert man gepulverte Aconitknollen bei mäßiger Wärme 2- bis 3 mal mit Alkohol von 90 bis 91 Proz., welcher mit Weinsäure schwach angesäuert ist, befreit alsdann die miteinander gemischten Auszüge, nach der Filtration, bei gelindester Wärme, durch Destillation (am besten im Vakuum) von Alkohol und fügt hierauf zu dem Destillationsrückstande so viel Wasser hinzu, als erforderlich ist, um das beigemengte Harz und Fett (H, F) vollständig abzuscheiden. Nachdem sich die saure Flüssigkeit durch mehrtägiges Stehen geklärt hat, wird dieselbe durch ein mit Wasser angefeuchtetes Filter filtriert und hierauf mit Petroleumäther so oft ausgeschüttelt, als letzterer sich durch Aufnahme von Harz usw. noch gelb färbt. Aus der auf diese Weise gereinigten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch Zusatz von Natriumcarbonat das Aconitin ab, sammelt dasselbe, nachdem es kristallinische Beschaffenheit angenommen hat, wäscht es aus und trocknet es bei mäßiger Wärme. Durch Lösen in Methylalkohol und freiwilliges langsames Verdunsten dieser Lösung kann dann

das Alkaloid leicht in gut ausgebildete, etwas gefärbte Kristalle verwandelt werden, die durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methylalkohol weiter gereinigt werden können. Die Reinigung der gefärbten Aconitinkristalle gelingt auch, indem man dieselben in das bromwasserstoffsaure Salz verwandelt, dieses durch Umkristallisieren aus Wasser reinigt und endlich daraus die freie Base von neuem durch Ammoniak abscheidet.

Um das in dem Filtrat von den durch Sodalösung ausgefällten Rohalkaloiden noch enthaltene Aconitin noch zu gewinnen, schüttelt man dasselbe 4 mal mit dem gleichen Volum Äther aus und entzieht diesen ätherischen Auszügen das Alkaloid durch Schütteln mit salzsäurehaltigem Wasser. Nach Entfernung des Äthers durch gelindes Erwärmen unterwirft man diesen Auszug der fraktionierten Fällung mit Sodalösung, indem man unter Umrühren vorsichtig zunächst nur soviel davon zusetzt, bis das sich ausscheidende Alkaloid nur noch wenig gefärbt erscheint. Alsdann filtriert man diese erste, die färbenden Bestandteile enthaltende Ausscheidung ab und fällt aus dem Filtrat das noch in Lösung befindliche Alkaloid durch Sodalösung vollständig aus. Letzteres ist hierauf zu sammeln, abzusaugen, mit Wasser auszuwaschen und nach dem Trocknen aus Methylalkohol umzukristallisieren.

Um das in den Harz- und Fettmassen (H, F) noch enthaltene Aconitin zu gewinnen, löst man dieselben in dem bereits zum Ausschütteln benutzten Petroleumäther und schüttelt diese Lösung wiederholt mit Salzsäure von 1 Proz. Letztere Lösung ist alsdann mit Sodalösung, wie oben angegeben, fraktioniert zu fällen.

Die amorphen Aconitumbasen bleiben in den Mutterlaugen und können denselben durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden.

Eigenschaften. Das reine Aconitin bildet farblose, tafelförmige, bei 197 bis 198° schmelzende, rhombische Kristalle, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Petroleumäther sind.

Das reine Aconitin löst sich nach Dragendorff in 64 Tln. absoluten und in 40 Tln. offizinellen Äthers, in 37 Tln. absoluten Alkohols, 24 Tln. Alkohol von 90 Proz., 726 Tln. Wasser, 2806 Tln. Petroleumäther und 5,5 Tln. Benzol.

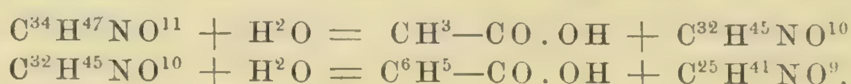
Die Auflösungen des Aconitins zeigen alkalische Reaktion und lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Lösungen der Aconitinsalze sind linksdrehend. Die wässerige Lösung des Aconitins zeigt einen äußerst scharfen, anhaltend brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Der intensiv bittere Geschmack, welchen das Aconitin im nicht ganz reinen Zustande besitzt, wird durch eine Beimengung von amorphem, als Pikroaconitin bezeichnetem Alkaloid (s. oben) bedingt. Das Aconitin wirkt in hohem Maße giftig — Herzstillstand, Hemmung der Blutzirkulation und Lähmung der Nervenendigungen hervorrufend —. Obschon das Aconitin erst bei 197 bis 198° schmilzt, so erweicht es doch bereits, wenn es mit einer zu seiner Lösung ungenügenden Menge Wasser gekocht wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst das reine Aconitin ohne Färbung auf; ebenso verhält sich konzentrierte Salpetersäure. Wird die reine Base vorsichtig mit offizineller Phosphorsäure eingedampft, so tritt entweder keine oder doch nur eine äußerst schwache rötliche Färbung auf (s. deutsches Aconitin). Durch Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismutjodid, Gerbsäure und Goldchlorid, wird das Aconitin noch in sehr starker Verdünnung angezeigt, wogegen Platinchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure erst in konzentrierten Lösungen Fällungen verursachen. In

schwach essigsaurer Lösung scheidet Jodkalium kristallinisches, schwer lösliches Aconitinhydrojodid ab (Jürgens).

Über die Verschiedenheiten in dem Verhalten von Aconitin und Pseudoaconitin gegen Ätzkali usw., sowie gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, siehe Pseudoaconitin und englisches Aconitin.

Acetylchlorid führt das Aconitin in Triacetylaconitin: $C^{34}H^{44}(C^2H^3O)^3NO^{11}$, über; feine, weiße, bei 207 bis 208° schmelzende Nadeln. Jodmethyl ist ohne Einwirkung darauf.

Wird das Aconitin mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so scheidet sich nach dem Erkalten (nach Freund) das benzoesaure Salz des Benzoyl-Aconins: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, $C^7H^6O^2$, in farblosen, bei 202 bis 203° schmelzenden Kristallen ab, indem das Aconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, hierbei zunächst in Essigsäure und Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, und letzteres alsdann weiter in Benzoesäure und Aconin: $C^{25}H^{41}NO^9$, zerfällt:



$$C^{34}H^{47}NO^{11} + H^2O = CH^3{-}CO.OH + C^{32}H^{45}NO^{10}$$
$$C^{32}H^{45}NO^{10} + H^2O = C^6H^5{-}CO.OH + C^{25}H^{41}NO^9.$$

Die gleiche Spaltung wird auch durch alkoholische Kalilauge bewirkt. Das Aconitin würde hiernach als Acetyl-Benzoyl-Aconin anzusehen sein.

Das Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, Pikroaconitin, Isoaconitin, bildet eine amorphe, intensiv bitter schmeckende Base, deren Benzoat, Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid kristallisierbar sind.

Das **Aconin:** $C^{25}H^{41}NO^9$, ist eine amorphe, bei 130° schmelzende, bitter schmeckende Base, welche leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, nicht dagegen in Äther löslich ist. Sein Hydrochlorid: $C^{25}H^{41}NO^9$, $HCl + 2H^2O$, ist leicht kristallisierbar. Es reduziert Gold- und Silbersalze, sowie alkalische Kupferlösung, letztere jedoch erst beim Erwärmen. Durch Einwirkung von Acetylchlorid geht das Aconin in Tetraacetylaconin: $C^{25}H^{37}(C^2H^3O)^4NO^9$, über; weiße, seidenglänzende, bei 231 bis 232° schmelzende Nadeln. Das Aconin enthält somit vier OH-Gruppen, welche leicht acetylierbar sind. Außerdem enthält es vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine Methylimidgruppe: $N.CH^3$.

Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht das Aconin zunächst in eine amorphe Base der Formel $C^{24}H^{35}NO^8$ über, deren Salze und Tetraacetylverbindung kristallisierbar sind. Durch weitere Oxydation mit Chromsäure wird diese Base in eine Amidosäure: $C^{24}H^{33}NO^9$, verwandelt (H. Schulze).

Wird Aconitin mit Methylalkohol auf 120 bis 130° erhitzt, so wird Essigsäure abgespalten und Methyl-Benzoyl-Aconin: $C^{32}H^{44}(CH^3)NO^{10}$, eine gut kristallisierende, bei 210 bis 211° schmelzende Base, gebildet. Dieselbe ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich; ihre Salze sind kristallisierbar (Dunstan).

Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure werden 4 Mol. CH^3J aus dem Aconitin gebildet (Ehrenberg, Purfürst).

Aconitinsalze. Von den Salzen des Aconitins sind das Hydrochlorid: $\overline{A}$co., $HCl + 3H^2O$, das Hydrobromid: $\overline{A}$co., $HBr + 2^1/_2 H^2O$, das Hydrojodid: $\overline{A}$co., $HJ + 3^1/_2 H^2O$, und das Nitrat: $\overline{A}$co., HNO^3, kristallisierbar [$\overline{A}$co. = Aconitin]. Das gleiche gilt von dem Phosphat, Sulfat und Salicylat. Das Golddoppelsalz $\overline{A}$co., $HCl + AuCl^3 + 3H^2O$, ist zunächst amorph, läßt sich aber durch Umkristallisieren aus verdünntem Aceton oder Alkohol in nadelförmige, bei 136,5° schmelzende Kristalle verwandeln.

Die wässerige Lösung der reinen Aconitinsalze wird noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 durch Kaliumpermanganatlösung blutrot gefällt,

indem sich kristallinisches Aconitinpermanganat ausscheidet (Dunstan, Carr).

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im *Extractum Aconiti* verfährt man, unter Anwendung von 3 g, wie bei dem *Extractum Strychni* (s. S. 1587). Der Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure ist jedoch hier entbehrlich. Zur schließlichen Ausschüttelung der von Ammoniak befreiten Chloroform-Ätherlösung sind jedoch nur 25 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure anzuwenden. Der Alkaloidgehalt der *Tubera Aconiti* und der *Folia Aconiti* ist wie der der *Semen Strychni*, der Alkaloidgehalt der *Tinctura Aconiti* wie der der *Tinctura Strychni*, jedoch ohne Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure zu ermitteln (s. dort). Zur Ausschüttelung der von Ammoniak befreiten Chloroform-Ätherlösung genügen jedoch hier 10 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure. Die Berechnung der gefundenen Alkaloide pflegt auf Aconitin zu geschehen, obschon in den Aconitknollen und noch mehr in den daraus dargestellten Präparaten auch noch andere Basen, die zum Teil Zersetzungsprodukte des Aconitins sind, enthalten sind. Bei Annahme der Freund-Schulzeschen Formel entspricht 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure 0,00645 g Aconitin. Gutes *Extractum Aconiti* enthält unter diesen Voraussetzungen 3 bis 3,5 Proz., normale Aconitknollen enthalten mehr als 0,5 Proz., gute Aconittinktur enthält wenigstens 0,05 Proz. Alkaloide.

Über das Pikroaconitin, welches neben Aconitin in den Knollen von *Aconitum Napellus* in wechselnden Mengen vorhanden sein soll, siehe oben. Über das Pseudoaconitin und das Napellin, deren Vorkommen in den Knollen von *Aconitum Napellus* sehr zweifelhaft ist, siehe unten.

Handelssorten des Aconitins.

a) **Deutsches Aconitin,** *Aconitum germanicum*, *A. amorphum.* Das früher und im beschränkten Umfange auch jetzt noch im Handel befindliche, sogenannte deutsche Aconitin, welches aus den Knollen von *Aconitum Napellus*, gewöhnlich in der im nachstehenden erörterten Weise, dargestellt wird, besteht aus einem wechselnden Gemisch sämtlicher in jenen Knollen enthaltener Basen, besonders dem Aconitin und dessen Zersetzungsprodukten, dem Pikroaconitin und dem Aconin, sowie amorphen Aconitumalkaloiden. Ob in dem deutschen Aconitin auch Pseudoaconitin und dessen Zersetzungsprodukte vorkommen, ist zweifelhaft (s. S. 1618). Die Wirksamkeit dieses Präparates muß naturgemäß eine sehr schwankende und unzuverlässige sein; sie hängt ab von der Menge reinen, unzersetzten Aconitins, welche in demselben enthalten ist.

Darstellung. Zur Gewinnung des deutschen Aconitins extrahiert man gepulverte Aconitknollen bei mäßiger Wärme wiederholt mit Alkohol, destilliert letzteren hierauf von den gemischten und filtrierten Auszügen im Wasserbade ab, verdünnt den Destillationsrückstand, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, mit Wasser und filtriert das ausgeschiedene Harz und Fett von der geklärten Flüssigkeit ab. Nach Entfernung der letzten Anteile von Harz usw. durch Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Äther oder Petroleumäther scheidet man aus letzterer die Basen durch Zusatz von Natriumcarbonat ab, sammelt dieselben nach 24 stündigem Stehen, wäscht sie mit wenig Wasser aus und extrahiert die Masse nach dem Trocknen wiederholt mit Äther. Die auf diese Weise gewonnenen ätherischen Lösungen werden alsdann durch Destillation von Äther befreit, der Rückstand mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, aufgenommen und die erzielte Lösung mit reiner Tierkohle entfärbt. Die filtrierte und eventuell durch Eindampfen etwas konzentrierte Lösung der schwefelsauren Salze

der Aconitumbasen wird schließlich durch verdünntes Ammoniak fraktioniert gefällt. Hierbei werden die ersten, gewöhnlich etwas gefärbt erscheinenden Anteile des entstehenden Niederschlages gesondert, und wird erst dann mit dem Ammoniakzusatz weiter so lange fortgefahren, bis ein Überschuß desselben sich durch den Geruch kenntlich macht. Der hierdurch entstandene weiße Niederschlag wird nach 24stündigem Stehen gesammelt, mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und schließlich bei niedriger Temperatur getrocknet.

In Anbetracht der leichten Zersetzbarkeit der Aconitumbasen ist bei der Darstellung derselben überhaupt die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte, sogenannte deutsche Aconitin bildet ein weißes oder gelblichweißes, geruchloses, amorphes, luftbeständiges, alkalisch reagierendes Pulver von bitterem, hintennach scharfem, im Schlund kratzendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich; in heißem Wasser backt es zu einer weichen, harzartigen Masse zusammen, die sich allmählich in einer größeren Menge auflöst. Von Wasser, Alkohol, Äther und von anderen Lösungsmitteln wird das deutsche Aconitin leichter gelöst als das englische. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe auf, allmählich (in 2 bis 3 Stunden) geht die Färbung in Gelbrot und endlich durch Rotbraun und Braun in Violettrot über (Dragendorff). Dampft man das deutsche Aconitin mit 1 bis 2 ccm offizineller Phosphorsäure im Wasserbade oder unter stetem Umrühren über einer sehr kleinen Flamme in einem Porzellanschälchen ein, so tritt bei einer gewissen Konzentration eine mehr oder minder intensive Violettfärbung auf — Herbst — (s. Delphinin und Digitalin [1]). Ebenso wie das deutsche Aconitin verhält sich das aus Organen von Tieren isolierte Aconitin, die mit diesem Alkaloid vergiftet waren. Da reines Aconitin diese Reaktionen nicht liefert, so dürften dieselben nur durch die Gegenwart eines Zersetzungsproduktes des Aconitins oder durch ein Nebenalkaloid veranlaßt werden. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien verhält sich das deutsche Aconitin dem kristallisierten Aconitin sehr ähnlich.

Bei dem Nachweis des deutschen Aconitins, bezw. des Aconitins überhaupt, in toxikologischen Fällen ist neben dem Verhalten gegen Phosphorsäure, in Ermangelung von empfindlichen und charakteristischen Reaktionen, in erster Linie die physiologische Wirkung desselben ins Auge zu fassen. Bei der Abscheidung des Aconitins aus den betreffenden Untersuchungsobjekten ist die Anwendung hoher Temperaturen, starker Mineralsäuren und ätzender Alkalien möglichst zu vermeiden.

b) Das **französische Aconitin** oder das Aconitin von Hottot und Liégeois stimmt in seinem chemischen und physikalischen Verhalten, sowie im wesentlichen auch in seiner physiologischen Wirkung mit gutem deutschen Aconitin überein. Die Bereitungsweise dieses Präparates entspricht im allgemeinen der im vorstehenden für deutsches Aconitin angegebenen und unterscheidet sich davon nur dadurch, daß die Basen vor der fraktionierten Fällung mit Ammoniak noch insofern einer Reinigung unterworfen werden, als sie aus der schwefelsauren Flüssigkeit durch ein Alkali ausgefällt und nochmals in Äther gelöst werden.

Das Aconitin von Duquesnel oder das *Aconitine pure* oder *A. cristallisée* kommt bezüglich seiner Reinheit und Wirksamkeit von den Aconitinen

---

[1]) Mecke isolierte aus gefaulten Leichenteilen ein Ptomain, welches mit Schwefelsäure und mit Phosphorsäure eine ähnliche Violettfärbung zeigte.

des Handels der reinen, kristallisierten Base am nächsten. Seine Darstellungsweise entspricht im wesentlichen der des kristallisierten Aconitins (s. S. 1618).

c) **Englisches Aconitin** (s. S. 1625).

Prüfung. Die Prüfung und namentlich die Wertschätzung und Identifizierung der verschiedenen Aconitine des Handels, welche mit einiger Sicherheit nur durch die physiologische Wirkung bewirkt werden kann, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Das deutsche Aconitin kennzeichnet sich durch die im vorstehenden angegebenen Eigenschaften. Von dem englischen Aconitin (aus *Aconitum ferox*) unterscheidet es sich besonders durch sein Verhalten gegen schmelzendes Kalihydrat, gegen rauchende Salpetersäure, gegen Vanadinschwefelsäure und alkoholische Kalilauge (s. dort), sowie durch die schwierige Kristallisierbarkeit und vielleicht auch durch das Verhalten in kochendem Wasser. Die Löslichkeitsverhältnisse in Wasser, Äther und Chloroform sind kaum geeignet, um Aconitin aus *Aconitum Napellus* und aus *A. ferox* voneinander zu unterscheiden (s. dort).

Für arzneiliche Zwecke sollte entweder nur chemisch reines, kristallisiertes Aconitin, oder chemisch reines, kristallisiertes Pseudoaconitin angewendet werden, deren Reinheit sich schon durch die äußere Form und deren Identität sich meist durch den Schmelzpunkt und das Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und Kalilauge (siehe Pseudoaconitin) feststellen lassen wird. Wenn die Aconitumbasen überhaupt einen ständigen Platz im Arzneischatz finden sollen, so ist es geboten, nur chemische Individuen zur Anwendung zu bringen und nicht wechselnde Gemenge von zum Teil unbekannter Zusammensetzung, wie solche unter der Bezeichnung deutsches, französisches, englisches Aconitin usw. noch im Handel vorkommen.

Aconellin nennen T. und H. Smith eine aus dem Saft der Knollen von *Aconitum Napellus* dargestellte Base, welche in ihrem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Narcotin zeigt. Das durch Auspressen der Wurzeln und Eindampfen gewonnene Extrakt wird zur Darstellung des Aconellins mit Alkohol behandelt, die Lösung mit etwas Kalkmilch versetzt und nach der Filtration mit Schwefelsäure angesäuert. Hierauf destilliert man den Alkohol ab, befreit den wässerigen Rückstand durch Filtrieren von dem ausgeschiedenen Harz und Fett und versetzt alsdann die klare Flüssigkeit mit so viel Natriumcarbonat, daß dieselbe noch schwach sauer reagiert. Bei längerem Stehen scheidet sich das Aconellin kristallinisch ab, während Aconitin usw. gelöst bleiben. Das Aconellin ist durch Umkristallisation aus Alkohol leicht zu reinigen. Es bildet farblose Kristalle, die in Wasser fast unlöslich sind, sich aber in 3000 Tln. kaltem und 10 Tln. siedendem Weingeist, sowie auch in Äther und Chloroform lösen. Es färbt sich mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Salpeter blutrot.

2. Alkaloide aus *Aconitum ferox*.

Die Knollen des in Indien und im Himalajagebirge heimischen *Aconitum ferox* enthalten nur sehr geringe Mengen von Aconitin; der wirksame Bestandteil dieser Aconitknollen besteht im wesentlichen aus kristallisierbarem Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, dem geringe Mengen eines amorphen, bis jetzt nicht näher bekannten Alkaloids beigemengt sind. Nach Mandelin ist in den Knollen von *Aconitum ferox* gar kein Aconitin enthalten.

Pseudoaconitin: $C^{36}H^{49}NO^{12}$.

Syn: *Pseudoaconitinum*, Pseudoaconitin, Nepalin, Acraconitin.

Geschichtliches. Mit der Untersuchung des Pseudoaconitins beschäftigten sich besonders Wright und Luff, Dunstan und Carr, Freund und Niederhofheim, die übereinstimmend dieser Base die Formel $C^{36}H^{49}NO^{12}$ zuerteilten.

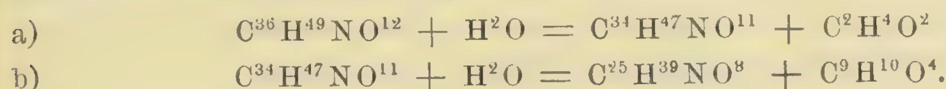
Darstellung. Um das Pseudoaconitin aus den Knollen von *Aconitum ferox* zu gewinnen, bedient man sich am geeignetsten des Verfahrens, welches zur Darstellung von kristallisiertem Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus* (s. S. 1618) Verwendung findet. Zur vollständigen Reinigung ist jedoch das Pseudoaconitin nicht in das bromwasserstoffsaure, sondern in das leicht kristallisierende, salpetersaure Salz überzuführen und aus letzterem nach genügender Umkristallisation alsdann die freie Base wieder abzuscheiden. Das bei mäßiger Wärme getrocknete Alkaloid ist aus verdünntem Methylalkohol, oder aus einem Gemisch von Äther und Petroleumäther umzukristallisieren. Die Anwendung von Alkohol, welcher mit einer Mineralsäure angesäuert ist, empfiehlt sich nicht zur Darstellung des Pseudoaconitins, da hierdurch leicht eine teilweise Zersetzung desselben (s. unten) herbeigeführt wird.

Eigenschaften. Das Pseudoaconitin scheidet sich aus Äther oder besser noch aus einem Gemisch von Äther und Petroleumäther bei langsamer Verdunstung in durchsichtigen Nadeln oder in körnigen Kristallen aus, bei rascher Verdunstung verbleibt es als eine amorphe, sirupöse Masse. Es schmilzt bei 201 bis 202° zu einer zähen, durchsichtigen Flüssigkeit. Wird das Pseudoaconitin über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so wird Essigsäure abgespalten und amorphes Pyropseudoaconitin: $C^{34}H^{45}NO^{10}$, gebildet (Dunstan, Carr). In Wasser und in ätzenden Alkalien ist das Pseudoaconitin nur wenig löslich. In Alkohol und in Äther ist es leichter löslich, als das kristallisierte Aconitin. Die Lösungen des Pseudoaconitins sind rechtsdrehend, die seiner Salze linksdrehend; die Lösungen des Pseudoaconitins zeigen alkalische Reaktion und äußerst brennenden, jedoch nicht bitteren Geschmack. Die Wirkung des Pseudoaconitins ist eine stark giftige. Von den Salzen des Pseudoaconitins sind das Nitrat: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, $HNO^3 + 3H^2O$, (nach Freund ist das Nitrat wasserfrei und schmilzt bei 185 bis 186°) und das Hydrobromid: $C^{36}H^{49}NO^{12}$, $HBr + 2H^2O$, kristallisierbar; das salzsaure, schwefelsaure, essigsaure und oxalsaure Pseudoaconitin kristallisieren nicht, dagegen scheidet sich das Golddoppelsalz aus verdünnter Lösung deutlich kristallinisch aus. Jodkalium ruft in der Lösung des Pseudoaconitins in sehr verdünnter Essigsäure zunächst eine ölige Fällung hervor, welche bei gelindem Erwärmen jedoch kristallinisch erstarrt. Rhodankalium bewirkt noch in sehr verdünnten Lösungen des Pseudoaconitins eine kristallinische Fällung. In seinem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien zeigt das Pseudoaconitin viel Ähnlichkeit mit dem Aconitin: durch Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Gerbsäure, Goldchlorid wird es noch in starker Verdünnung gefällt. Platinchlorid verursacht nur in konzentrierter Lösung einen Niederschlag. Mit konzentrierter Schwefelsäure und konzentrierter Phosphorsäure liefert das reine Pseudoaconitin keine bemerkenswerten Farbenreaktionen. Das aus Organen von Tieren, die mit Pseudoaconitin vergiftet waren, isolierte Alkaloid verhält sich jedoch ähnlich wie das deutsche Aconitin (s. S. 1622) (Dragendorff).

Dampft man eine kleine Menge des Pseudoaconitins in einer Porzellanschale mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, so

verbleibt ein gelber Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine schön purpurrote Färbung annimmt (nach Jürgens noch mit $^1/_{50}$ mg.) Wird Pseudoaconitin mit konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig erwärmt und hierauf mit einigen Tropfen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1556) versetzt, so tritt eine violettrote Färbung auf. Aconitin liefert obige Reaktionen nicht (Mandelin).

Wird das Pseudoaconitin mit Wasser mehrere Stunden lang gekocht, so zerfällt es in Essigsäure und Pikropseudoaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird letztere Base dann weiter in Dimethylprotocatechusäure: $C^9H^{10}O^4$ (Veratrumsäure, s. S. 1192), und in Pseudoaconin: $C^{25}H^{39}NO^8$, gespalten (Freund):



a) $C^{36}H^{49}NO^{12} + H^2O = C^{34}H^{47}NO^{11} + C^2H^4O^2$

b) $C^{34}H^{47}NO^{11} + H^2O = C^{25}H^{39}NO^8 + C^9H^{10}O^4$.

Das Pseudoaconitin würde hiernach als Acetyl-Veratroyl-Pseudoaconin anzusehen sein.

Das Pikropseudoaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, bildet weiße, bei 210° schmelzende Kristalle, welche kein kristallinisches Nitrat liefern. Das Pseudoaconin: $C^{25}H^{39}NO^8$, ist eine firnisartige, im Wasserbade schmelzende Masse, welche sich mit Aceton zu einer in rhombischen Tafeln kristallisierenden, bei 86 bis 87° schmelzenden Verbindung $C^{25}H^{39}NO^8 + C^3H^6O$ vereinigt.

Mineralsäuren wirken schon in großer Verdünnung, und zwar schon in der Kälte, allmählich zersetzend auf das Pseudoaconitin ein. Als Hauptzersetzungsprodukt tritt hierbei nach Wright und Luff neben Pseudoaconin, Apopseudoaconitin: $C^{36}H^{47}NO^{11}$, auf. Letzteres ist dem Pseudoaconitin sehr ähnlich, nur ist es etwas schwieriger in Alkohol und Äther löslich als jenes. Lufttrocken enthält es 1 Mol. Kristallwasser; entsprechend dem Pseudoaconitin liefert es ein kristallisierbares Nitrat und Golddoppelsalz. Durch Erhitzen mit Eisessig sowie mit Benzoesäureanhydrid auf 100° soll das Pseudoaconitin, unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser, in Acetylapopseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^2H^3O)NO^{11}$, bezüglich in Benzoylapopseudoaconitin: $C^{36}H^{46}(C^7H^5O)NO^{11}$, übergeführt werden.

Englisches Aconitin, *Aconitinum anglicum*, Morson'sches Aconitin. Mit obigem Namen bezeichnet man gewöhnlich[1]) ein im Handel befindliches Gemisch von Alkaloiden, welches aus den Knollen von *Aconitum ferox* in einer ähnlichen Weise gewonnen wird, wie das deutsche Aconitin aus den Knollen von *Aconitum Napellus*. Ein derartiges Präparat enthält als Hauptbestandteil (65 bis 70 Proz.) Pseudoaconitin; gleichzeitig finden sich darin geringe Mengen (0,6 bis 1,2 Proz.) von Aconitin, sowie wechselnde Quantitäten (25 bis 30 Proz.) von Pseudoaconin und von amorphen Basen. Das Morson'sche englische Aconitin ist meist ein fein verteiltes, schmutzigweißes, sehr anhaftendes, alkalisch reagierendes Pulver, welches anhaltend brennend, aber nicht bitter schmeckt. Dasselbe schmilzt nicht in kochendem

---

[1]) Es kommen auch Aconitinpräparate unter obigen Bezeichnungen aus England in den Handel, welche nicht aus *Aconitum ferox*, sondern entsprechend dem deutschen Aconitin aus *Aconitum Napellus* und vielleicht auch noch aus anderen Aconitarten dargestellt werden. Das Verhalten des sogenannten englischen Aconitins ist daher nicht selten in chemischer, physikalischer und physiologischer Beziehung das gleiche wie das des deutschen Aconitins, bisweilen aber auch ein davon vollständig verschiedenes (s. oben).

Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich damit nicht, ebensowenig ruft Phosphorsäure eine violette Färbung hervor, wenn sie damit vorsichtig eingedampft wird. Sowohl das reine Pseudoaconitin, als auch das englische, nach obigen Angaben aus den Knollen von *Aconitum ferox* dargestellte Aconitin unterscheidet sich in seinem Verhalten gegen Wasser, Alkohol und Äther kaum von dem guten deutschen Aconitin. Ein bemerkenswerter Unterschied zwischen beiden Präparaten liegt in ihrem Verhalten gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge, gegen Vanadinschwefelsäure (s. S. 1556) und gegen schmelzendes Kalihydrat. Versetzt man das reine Pseudoaconitin oder das englische, gewöhnlich der Hauptmenge nach aus letzterer Base bestehende Aconitin in einem Silbertiegel mit überschüssigem, gepulvertem Kalihydrat und wenig Wasser, und erhitzt alsdann die Masse auf einer kleinen Flamme bis zum ruhigen Schmelzen, so enthält die Schmelze infolge einer weiteren Zersetzung der zunächst gebildeten Veratrumsäure (vergl. oben) Protocatechusäure. Die filtrierte, mit Salzsäure schwach angesäuerte wässerige Lösung der Schmelze des englischen Aconitins wird daher die charakteristischen Eisenreaktionen der Protocatechusäure (s. S. 1191) zeigen. Da das aus *Aconitum Napellus* dargestellte reine Aconitin, ebenso das gute deutsche Aconitin unter diesen Bedingungen Benzoësäure und keine Protocatechusäure, oder doch nur Spuren davon liefert, so würden hier jene Reaktionen entweder ganz ausbleiben oder doch nur sehr undeutlich auftreten (Flückiger).

3. Alkaloide aus *Aconitum Lycoctonum*.

In dem Wurzelstock von *Aconitum Lycoctonum* ist nach Hübschmann kein Aconitin enthalten, wohl aber zwei andere, von ihm als Acolyctin und als Lycoctonin bezeichnete Basen. Nach den Untersuchungen von Wright sollen auch die Knollen von *Aconitum Lycoctonum* geringe Mengen von Aconitin und Pseudoaconitin enthalten. Nach der Ansicht letzteren Forschers ist dagegen das Acolyctin von Hübschmann identisch mit dem Aconin, das Lycoctonin identisch mit dem Pseudoaconin (s. S. 1625), was jedoch von Mandelin entschieden in Abrede gestellt wird.

Nach Dragendorff und Spohn sind Acolyctin und Lycoctonin nur die Zersetzungsprodukte zweier anderer, im *Aconitum Lycoctonum* präexistierender Basen, des Myoctonins und des Lycaconitins. Die Angaben, welche diese Forscher über letztere Alkaloide machen, sind jedoch noch sehr unsichere.

Myoctonin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 5\,H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{40}H^{56}N^2O^{12}$ (?), bildet ein weißes, amorphes, in 80 Tln. Äther lösliches Pulver, welches bei 144° schmilzt und keine kristallisierbaren Salze liefert. Durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien geht es in Lycoctonin und in Lycoctoninsäure über.

Lycaconitin: $C^{27}H^{34}N^2O^6 + 2\,H^2O$, oder nach neueren Angaben $C^{44}H^{60}N^2O^{12}$ (?), ist ein amorphes, bei 16° schmelzendes Pulver, welches wenig löslich in Wasser, löslich in 16 Tln. Äther, leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol ist. Durch Erhitzen mit Wasser oder mit Natronlauge von 4 Proz. wird das Lycaconitin in die kristallisierbare, bei 90 bis 92° schmelzende Verbindung $(C^{24}H^{42}NO^7)^2 + 3\,H^2O$ verwandelt, die eine gewisse Übereinstimmung mit dem Lycoctonin von Hübschmann zeigt. Gleichzeitig entsteht hierbei die in rhombischen Tafeln kristallisierbare Lycoctoninsäure: $C^{27}H^{18}N^2O^7$, deren Lösung durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt wird, sowie Acolyctin: $C^{20}H^{33}NO^{10}$.

Das **Acolyctin** soll ein weißes, bitter schmeckendes, alkalisch reagierendes amorphes Pulver bilden, welches in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Äther aber unlöslich ist. Durch konzentrierte Schwefelsäure soll es nicht gefärbt werden.

Das **Lycoctonin** scheidet sich (nach Hübschmann und nach Flückiger) aus seiner Lösung in Äther in lockeren weißen Nadeln oder Prismen ab, welche gegen 100° schmelzen. In Wasser löst es sich nur wenig (1 : 800) zu einer alkalisch reagierenden, bitter schmeckenden Flüssigkeit auf. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, etwas weniger leicht in Äther und Petroleumäther. Wird das geschmolzene und zu einer amorphen, glasigen Masse erstarrte Lycoctonin den Dämpfen heißen Wassers ausgesetzt, oder mit Wasser befeuchtet, so geht es sofort wieder in den kristallisierten Zustand über. Die wässerige Lösung des Lycoctonins wird noch in starker Verdünnung durch Gerbsäure, Kalium-Wismutjodid, Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium und Bromwasser gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure lösen dasselbe ohne Färbung auf. Von den Salzen des Lycoctonins scheint das Sulfat und das Nitrat kristallisierbar zu sein. Als Gift wirkt das Lycoctonin weniger energisch als Aconitin.

4. Alkaloide aus indischen Aconitknollen.

Die Knollen des in den westlichen Gegenden des Himalaja-Gebirges (Simla, Kaschmir und Kumaon) wachsenden *Aconitum heterophyllum* enthalten ein amorphes, nicht giftiges Alkaloid, das Atisin: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$; in geringerer Menge scheint darin noch ein zweites, ebenfalls amorphes, bisher jedoch nicht näher bekanntes Alkaloid vorzukommen. Mit dem Atisin ist das Alkaloid der indischen Aconitknollen (Wakhma) identisch.

Das **Atisin**: $C^{46}H^{74}N^{2}O^{4}$, welches ähnlich wie das Aconitin dargestellt werden kann, bildet eine weiße, nicht kristallinische Masse, welche sich nur sehr wenig in Wasser, aber leicht und vollständig in Äther, absolutem Alkohol und Benzol löst. Diese Lösungen schmecken rein bitter, ohne jeden scharfen und brennenden Nachgeschmack. Die verdünnte, alkoholische Lösung schäumt stark beim Schütteln. Konzentrierte Schwefelsäure erzeugt anfänglich eine schwach violette, dann rötliche und schließlich dunkelrote Färbung. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure verbinden sich mit dem Alkaloid zu kristallisierbaren, schwer löslichen Salzen (v. Wasowick). Nach Dunstan ist das Atisin identisch mit Benzoyl-Aconin (s. S. 1620). Jowett erteilt dem als farblosen Firnis isolierten Atisin die Formel $C^{22}H^{31}NO^{2}$; die alkoholische Lösung der freien Base ist linksdrehend, die der Salze rechtsdrehend.

Im *Aconitum paniculatum* soll ebenfalls ein bitteres, nicht näher bekanntes Alkaloid vorkommen, von dem die Blüten 0,09, die Blätter 0,1 Proz. enthalten sollen.

Indaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{10}$, das Alkaloid aus *Aconitum Chasmanthum*, kristallisiert aus einem Gemisch aus Äther und Petroleumäther in farblosen Nadeln oder hexagonalen Prismen, die bei 202 bis 203° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und Petroleumäther, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Die Lösung der freien Base ist rechtsdrehend, die ihrer Salze linksdrehend. Das Indaconitin enthält vier Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Bei der Hydrolyse zerfällt das Indaconitin zunächst in Essigsäure und Indbenzaconin: $C^{32}H^{45}NO^{9}$, welches nur schwierig aus Äther und Petroleumäther kristallisiert; Schmelzp. 215—217°. Durch alkoholische Kalilauge wird das

Indobenzaconin weiter in Benzoesäure und Indaconin: $C^{25}H^{41}NO^{8}$, gespalten. Letzteres scheint mit Pseudoaconin (s. S. 1625) identisch zu sein. Das Hydrochlorid, Hydrobromid und Nitrat des Indaconitins sind kristallisierbar (Dunstan, Andrews).

Biccaconitin: $C^{36}H^{51}NO^{11} + H^{2}O$, das Alkaloid aus *Aconitum spicatum*, kristallisiert nur schwierig aus verdünntem Alkohol oder aus Äther in weißen Körnern, die bei 116 bis 123° schmelzen. Dasselbe ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und in Petroleumäther. Die Lösung der freien Base ist rechtsdrehend, die ihrer Salze linksdrehend. Das Biccaconitin enthält sechs Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Bei der Hydrolyse zerfällt das Biccaconitin zunächst in Essigsäure und amorphes Veratroylbiccaconin: $C^{34}H^{49}NO^{10}$. Letzteres wird dann durch alkoholische Kalilauge in Veratrumsäure (s. S. 1192) und amorphes Biccaconin: $C^{25}H^{41}NO^{7}$, weiter gespalten. Das Hydrochlorid, Hydrobromid, Hydrojodid und Nitrat des Biccaconitins sind kristallisierbar (Dunstan, Andrews).

Das Indaconitin und Biccaconitin sind ebenso wie das Aconitin, Pseudoaconitin und Japaconitin durch Giftigkeit ausgezeichnet.

5. Alkaloide aus japanischen Aconitknollen.

Japaconitin: $C^{34}H^{47}NO^{11}$, das Alkaloid der Kusauzuknollen von Hondo, einer Varietät von *Aconitum Fischeri*, ist von Wright und Luff, Paul und Kingzett, Mandelin, Lubbe u. a. untersucht. Nach Makoshi ist dasselbe isomer, jedoch nicht identisch mit dem Aconitin. Die Darstellung des Japaconitins ist in ähnlicher Weise wie die des Aconitins auszuführen.

Das Japaconitin kristallisiert aus Äther oder aus Alkohol in farblosen glänzenden, bei 202° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol, Äther und Chloroform leicht löslich, dagegen in Wasser und Petroleumäther fast unlöslich sind. Das Hydrochlorid, das Hydrobromid, das Hydrojodid und das Nitrat des Japaconitins sind leicht kristallisierbar. Acetylchlorid führt dasselbe in Triacetyljapaconitin: $C^{34}H^{44}(C^{2}H^{3}O)^{3}NO^{11}$, über; farblose, bei 189° schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird das Japaconitin in Essigsäure und amorphes Japbenzaconitin: $C^{32}H^{45}NO^{10}$, gespalten, welches durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge weiter in Benzoesäure und amorphes Japaconin: $C^{25}H^{41}NO^{9}$, zerlegt wird. Die Salze des Japaconins sind nicht kristallisierbar. Das Japaconitin enthält vier Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Die freie Base ist rechtsdrehend, die Salze desselben sind linksdrehend.

Jesaconitin, das Hauptalkaloid der Kusauzuknollen von Hokkaido (Bushiknollen), von *Aconitum Fischeri Reich.*, ist bisher im kristallisierten Zustande nicht erhalten worden. Ebensowenig gelang es die Salze desselben zu kristallisieren. Bei der hydrolytischen Spaltung zerfällt es in Anissäure, Benzoesäure und Aconin: $C^{25}H^{41}NO^{9}$ (s. S. 1620). Das Jesaconitin zeigt starke Giftwirkung (Makoshi).

6. Alkaloide aus *Aconitum septentrionale.*

Die Knollen des in Lappland heimischen *Aconitum septentrionale* enthalten nach Rosendahl drei Alkaloide: das Lappaconitin: $C^{34}H^{48}N^{2}O^{8}$, das Septentrionalin: $C^{31}H^{48}N^{2}O^{9}$, und das Cynoctonin: $C^{36}H^{56}N^{2}O^{13}$. Von diesen Basen sind das Lappaconitin und das Cynoctonin durch intensive Krampfwirkung ausgezeichnet.

Das **Lappaconitin,** entsprechend dem kristallisierten Aconitin dargestellt, bildet große, farblose, hexagonale Kristalle von bitterem Geschmack.

Es schmilzt bei 205°. Es löst sich in 1470 Tln. Wasser, 126 Tln. absolutem Alkohol, 16 Tln. Benzol und 330 Tln. Äther. Letztere Lösung zeigt rotviolette Fluoreszenz. Vanadinschwefelsäure löst es zunächst mit gelbroter, dann grüner Farbe. Durch längeres Erhitzen mit Natronlauge von 4 Proz. auf 150° wird das Lappaconitin in ein in Äther leicht lösliches, bei 98° schmelzendes, kristallinisches Alkaloid, ein in Äther schwer lösliches, bei 106° schmelzendes, kristallinisches Alkaloid und in eine stickstofffreie, in feinen, bei 114° schmelzenden Nadeln kristallisierende Säure, die durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird, gespalten.

Das **Septentrionalin** ist eine amorphe, bei 129° schmelzende, bitter schmeckende Base, welche sich in 58 Tln. Wasser, 1,7 Tln. absolutem Alkohol und in 2,1 Tln. Äther löst. Durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge auf 150° wird es in ein amorphes, bei 105° schmelzendes, in Äther leicht lösliches Alkaloid und in obige stickstofffreie Säure gespalten.

Das **Cynoctonin** ist ebenfalls amorph. Es schmilzt bei 137°. An Wasser erfordert es 23 Tle., an Äther 1370 Tle. zur Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rotbrauner Farbe. Bei der Vitali'schen Reaktion (s. Atropin) liefert es eine blutrote Färbung. Die Lösungen des Cynoctonins sind ebenso wie die des Lappaconitins und Septentrionalins rechtsdrehend.

Alkaloide der Delphiniumarten.

Die Stephanskörner, die Samen von *Delphinium Staphisagria*, welche früher bereits von Lassaigne, Feunelle, Couerbe und Erdmann untersucht sind, enthalten neben etwas ätherischem und fettem Öl nach Marquis (1877) als wirksame Bestandteile Delphinin: $C^{22}H^{35}NO^{6}$, Staphisagrin: $C^{22}H^{33}NO^{5}$, Delphisin: $C^{27}H^{46}N^{2}O^{4}$, und Delphinoidin: $C^{42}H^{68}N^{2}O^{7}$, Basen, deren Kenntnis jedoch noch eine sehr lückenhafte ist. Erdmann (1864) erteilte dem Delphinin die Formel $C^{24}H^{35}NO^{2}$. Nach Koraw-Stojanow (1890) kommt dem Delphinin die Formel $C^{31}H^{49}NO^{7}$, dem Delphisin $C^{31}H^{49}NO^{7}$, dem Delphinoidin $C^{25}H^{42}NO^{4}$ (?) zu. Ob diese Delphiniumalkaloide als einheitliche Verbindungen anzusehen sind, oder ob es sich dabei zum Teil nur um Gemische handelt, ist zurzeit noch unentschieden. J. Katz nimmt in den Samen von *Delphinium Staphisagria* vorläufig nur die Existenz von Delphinin und Staphisagrin an.

Zur Darstellung dieser Alkaloide werden 1 bis 2 kg gemahlener Samen mit dem 4 fachen Gewicht Alkohol von 90 Proz., der mit 5 bis 10 g Weinsäure versetzt ist, bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur 2 bis 3 mal extrahiert. Die miteinander gemischten, zuvor filtrierten Auszüge werden bei Luftverdünnung durch Destillation von Alkohol befreit, die sich abscheidende grüne Ölschicht wird hierauf von dem Destillationsrückstande getrennt und letzterer alsdann durch Ausschütteln mit Petroleumäther vollständig von fettem Öl befreit. Die saure Flüssigkeit wird hierauf mit gepulvertem Natriumbicarbonat schwach alkalisch gemacht und sofort so lange mit Äther ausgeschüttelt, als dieser noch etwas aufnimmt. Die auf ein kleines Volum eingeengten Ätherauszüge scheiden bei längerem Stehen Kristalle von Delphinin ab, die nach dem Abtropfen der Mutterlauge durch Umkristallisation aus Äther zu reinigen sind. Aus den Flüssigkeiten, aus welchen das Delphinin auskristallisierte, scheidet sich nach weiterem Einengen, bei Anwendung von frischem Samen, Delphisin in warzenförmigen Kristallen ab. In altem Samen scheint diese Base zu fehlen. Zur Gewinnung des Delphinoidins werden die sirupösen Mutterlaugen von neuem in weinsäurehaltigem Wasser gelöst, die erzielte Lösung filtriert, mit

Natriumbicarbonat gesättigt und abermals mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge verbleibende Rückstand ist hierauf in wenig Chloroform zu lösen, die Lösung zur Abscheidung beigemengten Staphisagrins mit der 5- bis 6fachen Menge Äther zu versetzen und die abermals filtrierte Flüssigkeit sodann der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

Zur Gewinnung des Staphisagrins wird der mit Äther erschöpfte, alkalisch gemachte Alkaloidauszug der Stephanskörner mit Chloroform ausgeschüttelt, die betreffenden Auszüge werden verdunstet, der Rückstand wird abermals in wenig Chloroform gelöst und in dieser Lösung das Staphisagrin durch Zusatz von Äther gefällt.

Aus den mit Chloroform extrahierten Lösungen isolierte E. Merck ein weiteres Alkaloid, das Staphisagroin.

Das **Delphinin** bildet rhombische, bisweilen fast zollange, schwach alkalisch reagierende, optisch inaktive, bei 191,8° schmelzende Kristalle, die sich bei 20° in 1600 Tln. Wasser, 40,8 Tln. Alkohol von 98 Proz., 47 Tln. Äther und 15,8 Tln. Chloroform lösen. Die alkoholische Lösung schmeckt anfangs rein bitter, erst nach einigen Minuten macht sich auf der Zunge das Gefühl von Kälte und Vertaubung bemerkbar. In der wässerigen Lösung bewirken Jod-Jodkalium, Jodwasser, Bromwasser, Phosphomolybdänsäure, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Wismutjodid und Goldchlorid Fällungen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das reine Delphinin nur mit wenig bräunlicher, später rötlicher Farbe auf. Froehdes Reagens ruft keine charakteristischen Farbenerscheinungen hervor, ebensowenig Schwefelsäure und Bromwasser oder Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4.

Das Delphinin enthält Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Durch Kochen mit alkoholischer Barythydratlösung und durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure lassen sich etwa 20 Proz. Benzoesäure daraus abspalten (J. Katz).

Das käufliche kristallisierte Delphinin ist keine einheitliche Base. Durch Umkristallisieren aus Alkohol läßt sich daraus ein in dicken, sechsseitigen, bei 188,5 bis 189,5° schmelzenden Tafeln kristallisierendes Alkaloid und eine in büschelförmig gruppierten Nadeln oder Prismen kristallisierende Base, die bei 207° durchscheinend wird, isolieren (O. Keller).

Das **Delphinoidin** ist eine amorphe, alkalisch reagierende, bitter schmeckende, zwischen 150 und 152° schmelzende Masse, welche sich bei 15° in Alkohol in jedem Mengenverhältnis, in 6475 Tln. Wasser und in 3 Tln. absoluten Äthers löst. Auch in Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen sind optisch inaktiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien verhält es sich wie das Delphinin. Es liefert die Farbenreaktionen, welche früher dem Delphinin zugeschrieben wurden: Konzentrierte Schwefelsäure löst es anfangs mit dunkelbrauner, allmählich in tiefes Rotbraun übergehender Farbe. Von Froehdes Reagens wird es sogleich mit dunkelbrauner, schnell in Blutrot und später in Dunkelkirschrot übergehender Farbe aufgenommen. Wird gepulvertes Delphinoidin mit einem Tropfen sehr dicken, farblosen Zuckersirups gemischt und darauf mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchmengt, so tritt eine braune, alsbald in tiefes Grün übergehende Färbung ein. Mischt man der Lösung des Delphinoidins in konzentrierter Schwefelsäure sogleich etwas Bromwasser zu, so tritt eine prachtvoll violette, allmählich kirsch- und blutrot werdende Färbung ein. Wird ein Gemisch aus 1 Tl. Delphinoidin und 2 Tln. Äpfelsäure mit konzentrierter Schwefelsäure verrieben, so tritt zunächst eine orange, dann rote, violette und endlich blauviolette Färbung auf (Tattersall).

Das **Delphisin** bildet warzenförmige, aus feinen Nadeln bestehende Kristalle, die in Äther, Alkohol und Chloroform nicht viel schwerer löslich sind als das Delphinoidin. Es zeigt alle Farbenreaktionen des Delphinoidins. Schmelzp. 189°.

Das **Staphisagrin** ist eine amorphe, alkalisch reagierende, bitter schmeckende, wenig über 90° schmelzende Masse, welche sich bei 15° in 200 Tln. Wasser, 855 Tln. Äther, in absolutem Alkohol und in Chloroform in jedem Mengenverhältnis löst. Diese Lösungen sind optisch inaktiv. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien verhält es sich wie das Delphinin. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schwach kirschroter, allmählich violett werdender Färbung, dieselbe ist jedoch um so weniger intensiv, je reiner die Base ist. Froehdes Reagens löst es mit braunroter, später violettbraun werdender Farbe. Schwefelsäure und Zuckersirup (s. oben) geben eine schmutzigbraune, aber keine grüne Färbung; Schwefelsäure und Bromwasser rufen nur sehr vorübergehend eine rötliche Färbung hervor. Rauchende Salpetersäure färbt das Staphisagrin fast blutrot. Ob das Staphisagrin eine einheitliche Base ist, ist sehr zweifelhaft.

Das **Staphisagroin**: $C^{40}H^{46}N^2O^7$, ist ein amorphes, weißes, bei 276° schmelzendes Pulver, welches in Chloroform und in absolutem Alkohol fast unlöslich ist. Dasselbe liefert keine charakteristischen Farbenreaktionen. Bei der Zerlegung seines Platindoppelsalzes durch H^2S soll eine neue amorphe Base, das bei 185° schmelzende Staphisagroidin: $C^{40}H^{40}N^2O^4$, gebildet werden (Ahrens).

Da es bei einem Nachweis der Stephanskörnerbasen in toxikologischen Fällen sich nicht um Abscheidung eines einzelnen der obigen Alkaloide handelt, sondern um die Isolierung eines Gemenges, so dürften in praxi hierbei nur die unter Delphinoidin angegebenen Reaktionen in Frage kommen. Vergiftungen mit den Alkaloiden der Stephanskörner sind bei Menschen bis jetzt kaum vorgekommen.

Delphocurarin: $C^{23}H^{33}NO^7$, ist der kristallisierbare Bestandteil eines, mit dem gleichen Namen bezeichneten, curareartig wirkenden Alkaloidgemisches. Letzteres findet sich zu 0,27 Proz. in der Wurzel von *Delphinium bicolor*, zu 0,35 Proz. in der Wurzel von *D. Menziesii*, zu 0,72 Proz. in der Wurzel von *D. Nelsonii*, zu 1,3 Proz. in der Wurzel von *D. scopulorum v. stachydeum* und zu 1,18 Proz. in den Samen letzterer Pflanze.

Zur Darstellung dieser Alkaloide werden die zerkleinerten Wurzeln oder Samen mit weinsäurehaltigem Alkohol von 80 Proz. erschöpft und die Auszüge durch Destillation im Vakuum von Alkohol befreit. Der Rückstand wird alsdann mit Wasser aufgenommen, die Lösung filtriert und mit Äther zur Entfernung von Fett usw. ausgeschüttelt. Hierauf wird das Alkaloid, nach dem Alkalisieren mit Ammoniak oder $NaHCO^3$, mit Äther ausgeschüttelt, alsdann zur Reinigung dem Äther durch verdünnte Salzsäure wieder entzogen und von neuem mit Äther, nach Zusatz von Ammoniak, ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Äthers verbleibt ein Alkaloidgemisch als eine amorphe Masse, aus welcher sich das reine Delphocurarin durch wiederholtes Lösen in Äther oder in einem Gemisch von Äther und Petroleumäther und langsames Verdunstenlassen isolieren läßt.

Das Delphocurarin kristallisiert in farblosen, stark glänzenden, zu Büscheln gruppierten Nadeln, die bei 184 bis 185° schmelzen. Dasselbe ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform ziemlich leicht löslich. Es zeigt alkalische Reaktion und stark bitteren Geschmack. Charakteristische Farbenreaktionen gibt es nicht. Das Delphocurarin enthält 18 Proz. $O.CH^3$ (G. Heyl).

Delphinium Consolida. Die Samen dieser Pflanze enthalten 1 bis 1,4 Proz. Alkaloide, welche sich aus mindestens drei verschiedenen Basen zusammensetzen, die sich in der Löslichkeit in Äther unterscheiden. Von diesen Alkaloiden ist bisher nur eins im kristallisierten Zustande erhalten worden, und zwar aus Äther in sechsseitigen, bis 1 cm großen Säulen, aus Alkohol in dicken, sechsseitigen Tafeln. Dieses Alkaloid schmilzt bei 195 bis 197°. Es löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton, schwerer in Äther, Benzol und Petroleumäther. Dieses Alkaloid enthält 19,5 Proz. Methoxyl: $O.CH^3$. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, beim Erwärmen tritt jedoch zunächst eine gelblichorange und dann eine himbeerrote Färbung auf (O. Keller).

Berberisalkaloide.

Berberin: $C^{20}H^{18}O^4N.OH$, Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^3$, Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^3$, Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$, Links-Canadin: $C^{20}H^{21}NO^4$.

Berberin: $C^{20}H^{18}O^4N.OH$.

Syn: *Berberinum*, Xanthopicrit, Jamaicin.

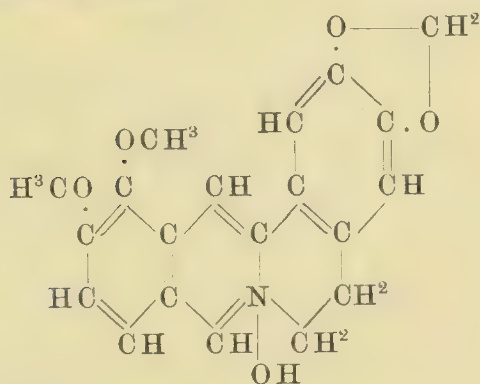
Das Berberin ist zuerst von Hüttenschmidt (1824) als „Jamaicin" aus der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* isoliert, später von Chevallier und Pelletan (1826) in der Rinde von *Xanthoxylum clava* entdeckt und als Xanthopicrit bezeichnet worden. L. A. Buchner fand dasselbe i. J. 1835 in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* auf; Perrins, Stenhouse, Gastell, Groß, Eykman, Perkin u. a. wiesen es in verschiedenen anderen Pflanzen nach. Eingehender untersucht wurde das Berberin von E. Schmidt im Verein mit Schilbach, Schreiber, Gaze, Linck, Rüdel u. a., sowie von W. Perkin jun., Dobbie, Lauder, Freund, J. Gadamer, Voß u. a.

Das Berberin gehört zu den wenigen Alkaloiden, welche sich in Pflanzen verschiedener Familien (Berberideae, Ranunculaceae, Menispermeae, Rutaceae, Leguminosae) vorfinden. Dasselbe kommt vor in der Wurzel, der Rinde, den Blättern, den Blüten und den unreifen Beeren von *Berberis vulgaris*, sowie auch anderer in Indien und Mexiko heimischer und in Europa kultivierter Berberisarten; in der Rinde von *Geoffroya jamaicensis* (Jamaicin), von *Xanthoxylum clava* (Xanthopicrit), von *Evodia glauca* und *E. meliaefolia*, von *Coelocline polycarpa* und anderen in Westafrika zum Färben benutzten Pflanzen; in der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, von *Xanthorrhiza apiifolia*, von *Coptis Taeta*, von *Coptis trifolia*, von *Coptis anemonafolia*, von *Leontice thalictroides*, von *Nandina domestica*; in dem Holz von *Coscinium fenestratum* (ceylonisches Colomboholz); in dem Woodunpar genannten gelben Farbholz aus Oberassam, in *Orixa japonica* usw. In der Colombowurzel, in *Pareira brava*, *Menispermum canadense* und *Jeffersonia diphylla* kommt kein Berberin vor (Gordin).

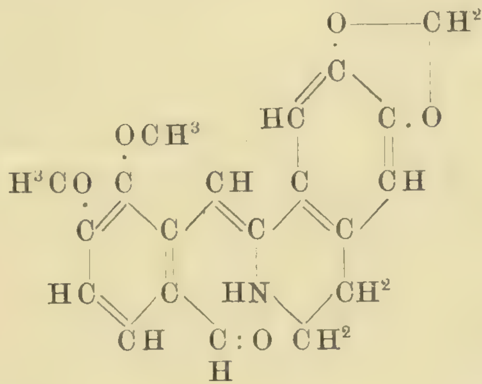
Zur Darstellung des Berberins bereitet man durch Auskochen der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* (Ausbeute 1,3 Proz. der frischen Rinde), oder am geeignetsten der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Ausbeute bis zu 4 Proz.) mit essigsäurehaltigem Wasser einen Auszug, dampft diesen nach dem Absetzen und Filtrieren zum dünnen Extrakt ein und versetzt letzteres mit dem 2 bis 3 fachen Volum verdünnter Schwefelsäure (1 : 5). Das allmählich in feinen, gelben Kristallen ausgeschiedene Berberinsulfat ist alsdann zu sammeln, auszupressen, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und in kochendem Wasser zu lösen. Zu der heiß gesättigten Berberinsulfatlösung fügt man alsdann ein gleiches Volum Alkohol und auf je 1000 ccm des Ge-

misches 20 ccm reiner Schwefelsäure, läßt unter Umrühren erkalten und sammelt die ausgeschiedenen Kristalle auf einem Saugfilter.

Das freie Berberin ist im kristallisierten Zustande bisher nicht bekannt. Eine braun gefärbte, stark alkalisch reagierende Lösung desselben wird erhalten, wenn man die wässerige Lösung des Berberinsulfats mit der zur Ausfällung der Schwefelsäure genau erforderlichen Menge von Barytwasser versetzt. Auch durch Behandlung von Aceton-Berberin (s. unten) mit überhitzten Wasserdämpfen wird eine Lösung des freien Berberins erhalten. Wird eine solche Berberinlösung im Exsikkator verdunstet, so verschwindet die alkalische Reaktion, indem das als Ammoniumbase gelöste Berberin: Berberiniumhydroxyd in eine damit isomere, aldehydartige Base, das Berberinal übergeht:



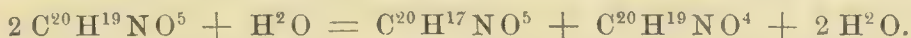
Berberiniumhydroxyd



Berberinal.

Wird die wässerige Lösung der Berberinsalze mit Ammoniak- oder Sodalösung versetzt, so tritt keine Fällung ein, dagegen ruft Natronlauge, im Überschuß angewendet, unter nahezu vollständiger Entfärbung der Lösung, einen Niederschlag hervor, der beim Schütteln mit Äther leicht gelöst wird. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich dann allmählich Berberinal: $C^{20}H^{19}NO^{5}$, in zitronengelben, bei 144° schmelzenden Nadeln aus. Dasselbe ist in kaltem Wasser unlöslich; beim Erwärmen löst es sich allmählich zu einer gelbbraunen, stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit, indem es durch molekulare Umlagerung in Berberiniumhydroxyd übergeht. Berberinal und Berberiniumhydroxyd liefern daher auch beim Zusammenbringen mit Säuren dieselben Salze: Berberinsalze.

Wird die Lösung des Berberinsulfats mit überschüssiger Natronlauge einige Stunden im Wasserbade erwärmt, so wird das Berberin in Oxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^{5}$, und Dihydroberberin: $C^{20}H^{19}NO^{4}$, verwandelt:



$$2\,C^{20}H^{19}NO^{5} + H^{2}O = C^{20}H^{17}NO^{5} + C^{20}H^{19}NO^{4} + 2\,H^{2}O.$$

Nach dem Auswaschen des Reaktionsproduktes mit Wasser können beide Verbindungen durch Digerieren mit verdünnter Salzsäure getrennt werden, indem hierbei Oxyberberin ungelöst bleibt, Dihydroberberin als Hydrochlorid gelöst wird.

Das Oxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^{5}$, bildet, aus Alkohol umkristallisiert, gelbe, bei 199° schmelzende Tafeln (s. unten). Das Dihydroberberin: $C^{20}H^{19}NO^{4}$, kristallisiert aus Äther in goldgelben, bei 162 bis 164° schmelzenden Täfelchen (J. Gadamer).

Alkylderivate des Dihydroberberins werden erhalten beim Erhitzen einer ätherischen Lösung von Magnesiumalkyljodid mit Berberinchlorid.

Das Methyl-Dihydroberberinhydrojodid: $C^{20}H^{18}(CH^{3})NO^{4}$, HJ, bildet hellgelbe, schwer lösliche, bei 249° schmelzende Blättchen. Das Methyl-

Dihydroberberin: $C^{20}H^{18}(CH^3)NO^4$, ist eine gelbe, kristallinische, bei 134 bis 135° schmelzende Masse (Freund, Beck).

Die verdünnten Lösungen des Berberiniumhydroxyds besitzen eine gelbe, die konzentrierteren eine gelbbraune Farbe. Die Lösungen sind optisch inaktiv.

Von konzentrierter Schwefelsäure und von konzentrierter Salpetersäure werden die Berberinsalze anfänglich mit schmutzig olivengrüner Farbe gelöst, die jedoch, besonders in letzterem Falle, bald in ein dunkles Braunrot übergeht. Werden die Berberinsalze mit der 8- bis 10fachen Menge konzentrierter Salpetersäure erwärmt, so wird unter lebhafter Gasentwickelung Berberonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (Pyridintricarbonsäure, s. S. 1505), gebildet (Weidel, Mayer). Durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht das Berberin in Berberidinsäure: $C^{16}H^{11}NO^6$, über; gelblichbraune, prismatische, bei 285° schmelzende Kristalle (Dobbie, Lauder).

Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), und kleine Mengen von Hydrastsäure: $C^9H^6O^6$ (s. Hydrastin) — E. Schmidt, Schilbach —. Als Zwischenprodukte entstehen hierbei nach W. Perkin Oxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^5$, gelbe, bei 199° schmelzende Tafeln; Dioxyberberin: $C^{20}H^{17}NO^6$, gelbe Nadeln; Berberal: $C^{20}H^{17}NO^7$, gelbe, glänzende, bei 149° schmelzende Tafeln; Berberilsäureanhydrid: $C^{20}H^{17}NO^8$, gelbe, glänzende, bei 237° schmelzende Tafeln; Berberilsäure: $C^{20}H^{19}NO^9$, gelbe, körnige, bei 177 bis 182° schmelzende Massen, und Berilsäure: $C^{20}H^{15}NO^8$, gelbe, glänzende, bei 199° schmelzende Tafeln. Die Berberilsäure zerfällt beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Hemipinsäure und Amidoäthyl-Piperonylsäure: $NH^2.C^2H^4-C^8H^5O^4 + H^2O$; tafelförmige, bei 180 bis 182° schmelzende Kristalle. Das Berberal liefert unter den gleichen Bedingungen Pseudoopiansäure (s. dort) und Amidoäthyl-Piperonylsäureanhydrid: $C^{10}H^9NO^3$, eine dem Oxyhydrastinin (s. S. 1639) nahestehende, als Noroxyhydrastinin bezeichnete Verbindung; tafelförmige, bei 181 bis 182° schmelzende Kristalle.

Die wässerige Lösung des Berberiniumhydroxyds oder seines Chlorids färbt sich durch Einwirkung von Chlorwasser oder von Chlor blutrot. Ähnlich verhält sich Bromwasser. Fügt man zu wässeriger Berberinsulfatlösung Bromwasser im Überschuß, so scheidet sich das rotbraune, amorphe Bromid des Berberintetrabromids: $C^{20}H^{18}NO^4.Br^4$, Br, aus, welches durch Behandeln mit kaltem Alkohol oder durch Erhitzen auf 100° in das gelbbraune Bromid des Berberindibromids: $C^{20}H^{18}NO^4.Br^2$, Br, übergeht. Wird das Berberintetrabromid mit Alkohol gekocht, so resultiert Berberinbromid: $C^{20}H^{18}NO^4$, Br $+ 2H^2O$ (Gaze, Linck). Versetzt man die alkoholische Lösung eines Berberinsalzes mit Jod oder mit Jod-Jodkalium im geringen Überschuß, so scheiden sich grünglänzende, rotbraun durchscheinende Nadeln oder Blättchen von dem Jodid des Berberindijodids: $C^{20}H^{18}NO^4.J^2$, J, aus. Bei Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf in Wasser und Essigsäure gelöstes Berberinsalz wird letzteres in farbloses Hydroberberin: $C^{20}H^{21}NO^4$, übergeführt (Hlasiwetz, Gilm, E. Schmidt). Durch Ammoniak aus dieser Lösung gefällt und aus Alkohol umkristallisiert, bildet dasselbe farblose oder blaßgelbliche, bei 167° schmelzende, monokline Kristalle, welche sich an der Luft und am Lichte dunkler färben. Durch Einwirkung von Salpetersäure, von Jod oder von Bromwasser wird das Hydroberberin wieder in Berberin verwandelt. Durch Überführung in das bromcamphersulfosaure Salz läßt sich das Hydroberberin in Rechts- und Links-Canadin: $C^{20}H^{21}NO^4$, spalten (J. Gadamer).

Beim Schmelzen der Berberinsalze mit Kalihydrat entwickelt sich Wasserstoff und der Geruch nach Isochinolin. Die Schmelze enthält zwei

gut kristallisierende, der aromatischen Gruppe angehörende Säuren, von denen die eine, $C^8H^8O^4 + H^2O$, in wässeriger Lösung durch Eisenchlorid blaugrün, die andere, $C^9H^8O^5 + H^2O$, violett gefärbt wird (Hlasiwetz, Gilm).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure werden dem Berberin und dem Hydroberberin zwei Methylgruppen entzogen. Das Berberin trägt, wie bereits erwähnt, den Charakter einer Ammoniumbase (s. S. 764).

Schwefelammonium scheidet aus der heißen, alkoholischen Lösung des Berberinsulfats ein in braunschwarzen Nadeln kristallisierendes Polysulfid: $(C^{20}H^{18}NO^4)^2S^5$, bzw. $(C^{20}H^{18}NO^4)^2S^6$, aus (Gaze).

Obschon das Berberin als solches bisher nicht im kristallisierten Zustande erhalten ist, so bildet es doch leicht mit Säuren gut kristallisierende, meist goldgelb gefärbte, bitter schmeckende Salze. Dieselben sind in Wasser und in Alkohol schwer löslich; meist lösen sie sich in reinem Wasser leichter als in säurehaltigem. Zu ihrer Darstellung versetzt man die wässerige aus dem Berberinsulfat durch Barytwasser erhaltene Berberinlösung mit den betreffenden Säuren bis zur stark sauren Reaktion, oder man kocht einfacher Aceton-Berberin mit Wasser und den betreffenden Säuren. Die Berberinsalze leiten sich von dem Berberiniumhydroxyd: $C^{20}H^{18}NO^4 . OH$, durch Ersatz der OH-Gruppe durch den betreffenden Säurerest ab.

Das Berberinchlorid: $C^{20}H^{18}NO^4, Cl + 4H^2O$, bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, die in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heißem leicht löslich sind. Das Berberinbromid: $C^{20}H^{18}NO^4, Br + 2H^2O$, bildet schwer lösliche, fahlgelbe Nadeln. Das Berberinjodid: $C^{20}H^{18}NO^4, J$, ist dem Berberinbromid ähnlich; es löst sich sehr schwer in Wasser und kann daher durch Zusatz von Jodkalium aus der wässerigen Lösung der anderen Berberinsalze abgeschieden werden: Erkennung des Berberins.

Das saure Berberinsulfat: $C^{20}H^{18}NO^4, HSO^4$, scheidet sich aus der mit Schwefelsäure im Überschuß versetzten Lösung des Berberins in feinen, gelben Nadeln ab (s. auch Berberindarstellung). Das neutrale Berberinsulfat: $(C^{20}H^{18}NO^4)^2SO^4 + 3H^2O$, darstellbar durch Zusammenbringen von Berberin und verdünnter Schwefelsäure in genau berechneten Mengen und Eindampfen der Lösung bei mäßiger Wärme, bildet ein hellgelbes, in Wasser leicht lösliches, kristallinisches Pulver. Das Berberinnitrat: $C^{20}H^{18}NO^4, NO^3$, bildet hellgelbe Nadeln. Das Berberinphosphat: $(C^{20}H^{18}NO^4)^3, PO^4 + H^3PO^4 + 5H^2O$, bildet ein in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol schwer lösliches, gelbes, kristallinisches Pulver. Zu seiner Darstellung übergießt man gepulvertes Berberincarbonat mit heißem Wasser, fügt Phosphorsäure bis zur schwach sauren Reaktion zu, konzentriert die erzielte Lösung durch vorsichtiges Eindampfen und scheidet das Salz durch Zusatz von Alkohol ab. Das Berberincarbonat: $C^{20}H^{18}NO^4, HCO^3 + 2H^2O$ $(+ 5H^2O)$, scheidet sich in braungelben, feinen Kristallen aus beim Einleiten von CO^2 in eine konzentrierte alkoholische Berberiniumhydroxydlösung. Das Berberintartrat: $C^{20}H^{18}NO^4, C^4H^5O^6$, kristallisiert in zeisiggelben Nadeln.

Chloroform-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^4 . CHCl^3$, bildet farblose oder blaßgelbe, bei 179° schmelzende, prismatische Kristalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform sind. Zur Darstellung dieser Verbindung suspendiert man ein Salz des Berberins in Wasser, setzt Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion zu und schüttelt mit Chloroform aus. Die nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Masse wird mit Alkohol gewaschen, hierauf mit wenig Chloroform

gelöst und diese Lösung zur Kristallisation mit Alkohol überschichtet (Schreiber, Gaze).

Aceton-Berberin: $C^{20}H^{17}NO^{4} . C^{3}H^{6}O$, wird erhalten, wenn die heiße Lösung eines Berberinsalzes in Wasser und Aceton (z. B. 50 g Berberinsulfat, 1000 g Wasser, 500 g Aceton) mit Natronlauge stark alkalisch gemacht wird. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung zum Teil in Öltröpfchen, die allmählich kristallinisch erstarren, zum Teil in blaßgelben Nadeln aus, die zur Reindarstellung nur mit Wasser auszuwaschen sind, oder nötigenfalls auch aus Aceton umkristallisiert werden können (Gaze). Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird das in Wasser unlösliche Aceton-Berberin gespalten; es eignet sich dasselbe daher zur Gewinnung chlorfreier Berberinsalze.

Das Berberin ist ein Isochinolinderivat, welches dem Hydrastin und Narcotin in der Konstitution nahe steht.

Das Berberin und einige seiner Salze finden eine beschränkte arzneiliche Anwendung. Dieselben üben selbst in verhältnismäßig großen Dosen (1 bis 1,5 g) keine direkt giftigen Wirkungen aus. Über die Bestimmung desselben siehe Hydrastin.

Oxyacanthin: $C^{19}H^{21}NO^{3}$ oder $C^{19}H^{20}NO^{2} . OH$ (Vinetin), kommt neben Berberin in der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris*, in der Wurzel von *B. aquifolium*, sowie auch in der Rinde mexikanischer Berberisarten vor. Dasselbe bleibt bei der Berberindarstellung aus Berberiswurzel in den Mutterlaugen und kann daraus durch Fällen mit Natriumcarbonat und Ausziehen des hierbei erzielten Niederschlages, nach dem Auswaschen und Trocknen, durch Äther gewonnen werden. Das beim Verdunsten des Äthers verbleibende Alkaloid ist zur weiteren Reinigung in essigsäurehaltigem Wasser zu lösen, aus dieser Lösung Oxyacanthinsulfat durch Zusatz von Natriumsulfat zu fällen und dann die Base von neuem wieder abzuscheiden. Zur Darstellung der kristallisierten freien Base empfiehlt es sich, zunächst das gut kristallisierende Hydrochlorid zu bereiten, hieraus dann wieder das Oxyacanthin durch Natriumcarbonat zu fällen und dieses schließlich aus Alkohol, durch freiwilliges Verdunstenlassen der Lösung, zu kristallisieren. Das Oxyacanthin bildet harte, farblose, würfelähnliche Kristalle, die bei 208 bis 210⁰ schmelzen. In Wasser ist es kaum löslich, von Alkohol wird es ziemlich leicht, ebenso auch von Äther gelöst. Chloroform löst es in jedem Verhältnis. Die Salze des Oxyacanthins sind kristallisierbar. Das Hydrochlorid $C^{19}H^{21}NO^{3}, HCl + 2H^{2}O$, das Hydrobromid $C^{19}H^{21}NO^{3}, HBr + 2H^{2}O$, das Sulfat $(C^{19}H^{21}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4} + 4H^{2}O$ und das Nitrat $C^{19}H^{21}NO^{3}, HNO^{3}$ bilden weiße, glänzende Nadeln. Das Oxyacanthin ist eine tertiäre Base. Aus verdünnter Jodsäurelösung scheiden die Oxyacanthinsalze Jod aus. Froehdes Reagens ruft eine violette, bald braungrün und braun werdende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt Oxyacanthin zunächst schmutzig violett, dann rotviolett. Aus verdünnter Ferricyankaliumlösung, die mit wenig Eisenchlorid versetzt ist, scheiden die Oxyacanthinsalze bald Berlinerblau ab (Wacker, Hesse, Rüdel, Pommerehne).

Berbamin: $C^{18}H^{19}NO^{3} + 2H^{2}O$, findet sich neben Berberin und Oxyacanthin in der Wurzel von *Berberis vulgaris* und *B. aquifolium*. Die Mutterlauge vom Oxyacanthinsulfat (von der Fällung mit $Na^{2}SO^{4}$, s. oben) wird zur Darstellung des Berbamins mit Natriumnitrat gefällt und aus dem Niederschlag durch Ammoniak die freie Base abgeschieden. Das Berbamin kristallisiert aus Alkohol in kleinen Blättchen, aus Äther in wasserfreien

Warzen. Es schmilzt wasserfrei bei 156°. Die Salze des Berbamins ähneln denen des Oxyacanthins (Hesse, Rüdel, Pommerehne).

Artarin: $C^{21}H^{23}NO^4$, soll nach Giacosa und Soave in der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense* (Artar-Root) vorkommen. Zur Darstellung dieser Base soll die Rinde mit Alkohol erschöpft, das von Alkohol befreite Extrakt mit Natronlauge alkalisch gemacht und dann mit Äther ausgeschüttelt werden. Die ätherischen Auszüge werden hierauf abdestilliert und der Rückstand wird mit Salzsäure gefällt. Das in gelben Nadeln kristallisierende Hydrochlorid $C^{21}H^{23}NO^4$, HCl + $4H^2O$ wird schließlich durch Natronlauge zerlegt. Amorphes, weißes, bei 240° schmelzendes Pulver von alkalischer Reaktion.

Hydrastin: $C^{21}H^{21}NO^6$.

Das Hydrastin wurde zuerst von Durand (1851) beobachtet, jedoch erst von Perrins und Mahla näher untersucht. Die Formel $C^{21}H^{21}NO^6$ ermittelten Eykman, Will und Freund. Mit dem Studium der Hydrastinderivate beschäftigten sich eingehend E. Schmidt, im Verein mit F. Wilhelm und F. Schmidt, sowie Freund u. a.

Das Hydrastin findet sich frei neben Berberin und Canadin, in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (2,5 Proz. und mehr). Dasselbe wird aus den Mutterlaugen von der Berberindarstellung durch Fällung mit Ammoniak und Umkristallisation des abgeschiedenen rehfarbenen Niederschlages aus Essigäther oder aus heißem Alkohol gewonnen. Das Hydrastin bildet weiße, glänzende, vierseitige, bei 132° schmelzende, alkalisch reagierende, bitter schmeckende, rhombische Prismen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, in Chloroform und Benzol sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Hydrastin farblos; beim Erwärmen tritt Violettfärbung auf. Froehdesches Reagens ruft eine grüne, allmählich in Braun übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure löst Hydrastin mit morgenroter, alsbald in Orangerot übergehender Farbe. Fügt man der Lösung des Hydrastins in verdünnter Schwefelsäure einige Tropfen verdünnter Kaliumpermanganatlösung zu, so nimmt dieselbe eine intensiv blaue Fluoreszenz (von Hydrastinin herrührend) an. Die Salze des Hydrastins sind meist nur schwierig kristallisierbar.

Das Hydrastinhydrochlorid: $C^{21}H^{21}NO^6$, HCl, und das Hydrastinsulfat: $C^{21}H^{21}NO^6$, H^2SO^4, sind weiße, kristallinische, in Wasser leicht lösliche Pulver. Sie entstehen beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Hydrastin in absolutem Äther, bezüglich beim Schütteln letzterer Lösung mit schwefelsäurehaltigem Äther. Das Hydrastintartrat: $C^{21}H^{21}NO^6$, $C^4H^6O^6 + 4H^2O$, bildet weiße Nadeln, die schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser sind.

Die Lösung des Hydrastins in Chloroform ist linksdrehend, die Lösung in verdünnter Salzsäure rechtsdrehend. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung, mit Chromsäure, mit Platinchlorid, Braunstein und Schwefelsäure, sowie mit verdünnter Salpetersäure wird das Hydrastin zu Hydrastinin: $C^{11}H^{13}NO^3$, und Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, oxydiert (E. Schmidt, Wilhelm, Will, Freund):



$$C^{21}H^{21}NO^6 + O + H^2O = C^{11}H^{13}NO^3 + C^{10}H^{10}O^5.$$

In alkalischer Lösung wird durch Kaliumpermanganat Hydrastinin, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$, und Nicotinsäure: $C^5H^4N-CO.OH$, erzeugt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure können dem Hydrastin zwei Methylgruppen entzogen werden.

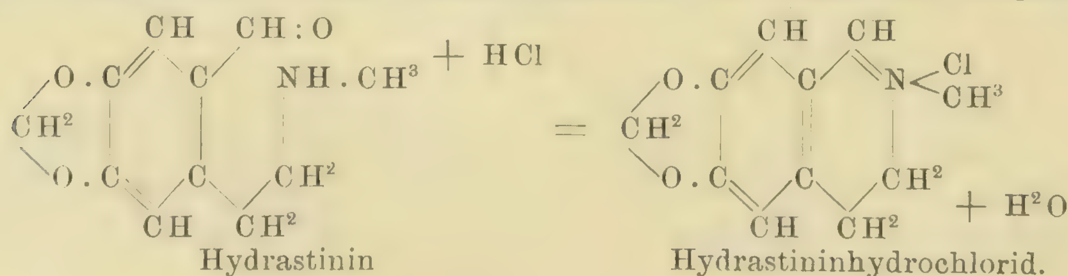
Durch das Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Hydrastin als eine tertiäre Base. Jodmethyl führt bei 100° das Hydrastin in Hydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{21}NO^6 . CH^3J$, über, welches in farblosen, bei 202 bis 205° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Kalilauge verwandelt dasselbe in Methylhydrastin: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6$; grüngelbe, bei 156 bis 157° schmelzende Nadeln. Jodmethyl wirkt auf letztere Base bei 100° von neuem ein, unter Bildung von Methylhydrastinmethyljodid: $C^{21}H^{20}(CH^3)NO^6 . CH^3J$, welches grünlichgelbe, bei 250 bis 251° schmelzende Prismen bildet. Wird letztere Verbindung mit starker Kalilauge erhitzt, so wird sie in Trimethylamin und Hydrastonsäure: $C^{20}H^{18}O^7$, gespalten. Die Hydrastonsäure ist eine einbasische Ketonsäure. Kaliumpermanganat führt die Hydrastonsäure in das bei 154° schmelzende Hydrastlacton: $C^{10}H^7O^4 . OH$, und in Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (s. dort), über, Verbindungen, von denen die erstere durch Kaliumpermanganat weiter in die zweibasische, bei 174 bis 175° schmelzende Hydrastsäure $C^6H^2{<}^{O}_{O}{>}CH^2(CO . OH)^2$ (s. unten), verwandelt wird (E. Schmidt).

Durch Kochen mit Jod in alkoholischer Lösung wird das Hydrastin in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, und in Hydrastoninjodid: $C^{11}H^{10}NO^2J$, welches in farblosen Nadeln kristallisiert, zerlegt.

Das **Hydrastinin:** $C^{11}H^{11}NO^2 + H^2O$, bzw. $C^{11}H^{13}NO^3$, welches als solches und als Hydrochlorid arzneilich angewendet wird, stellt man am geeignetsten dar, indem man 10 g Hydrastin mit 50 ccm Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. und 25 ccm Wasser so lange auf 50 bis 60° erwärmt, bis in einer Probe durch Ammoniak keine Fällung mehr entsteht. Hierauf übersättigt man mit starker Kalilauge, trocknet den Niederschlag auf Tonplatten und kristallisiert ihn aus Ligroin um (Will, Freund).

Synthetisch ist das Hydrastinin in folgender Weise gewonnen: Amidoacetal (s. S. 350) und Piperonal (s. S. 1140) werden im Wasserbade erwärmt, das hierbei gebildete Piperonal-Acetalamin: $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3{-}CH{:}N{-}CH^2{-}CH(O . C^2H^5)^2$, wird alsdann in der sechsfachen Menge Schwefelsäure von 72 Proz. gelöst, die Lösung bei 0° mit Chlorwasserstoff gesättigt und mehrere Tage sich selbst überlassen. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und das gebildete Methylendioxyisochinolin: $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^5N$, mit Wasserdämpfen überdestilliert. Durch Einwirkung von CH^3J geht letzteres in $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^5N . CH^3J$, und dieses durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^9H^8N . CH^3$ über, eine Verbindung, die mit dem Hydrohydrastinin identisch ist und durch vorsichtige Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure in Hydrastinin übergeht (P. Fritsch).

Das Hydrastinin bildet farblose, bei 116 bis 117° schmelzende Nadeln, die sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, wenig löslich in heißem Wasser und in Petroleumäther sind. In verdünnten Säuren ist es leicht löslich; die Lösungen seiner Salze zeigen stark blaugrüne Fluoreszenz. Die Bildung der Hydrastininsalze erfolgt unter Abspaltung von Wasser und Ringschluß:



Hydrastininhydrochlorid: $C^{11}H^{12}NO^{2}Cl$.

Hydrastininum hydrochloricum.

Das Hydrastininhydrochlorid kristallisiert aus Alkoholäther in schwach gelblichen Nadeln, die nach mehrtägigem Trocknen über Schwefelsäure bei 210 bis 212° schmelzen. Das Salz besitzt bitteren Geschmack. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther und in Chloroform. Die wässerige Lösung zeigt noch in starker Verdünnung eine blaue Fluoreszenz. Platinchlorid- und Kaliumdichromatlösung rufen in der wässerigen Lösung (1 : 10) kristallinische Fällungen hervor.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich durch das Äußere: geruchlose, schwach gelbliche Nadeln oder ein gelblichweißes, kristallinisches Pulver, die Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die neutrale Reaktion dieser Lösungen und die Flüchtigkeit. Die wässerige Lösung (1 : 20) werde durch Ammoniak nicht getrübt: Hydrastin. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des Hydrastininhydrochlorids (1 : 20) einen gelben Niederschlag, welcher sich jedoch auf Zusatz von Ammoniak vollständig zu einer fast farblosen Flüssigkeit wieder lösen muß: Hydrastin.

Fügt man zu einer Lösung von 0,1 g Hydrastininhydrochlorid in 3 ccm Wasser 4 bis 5 Tropfen Natronlauge von 15 Proz. zu, so verursacht jeder Tropfen eine milchige Trübung, die beim Umschütteln wieder verschwindet. Aus dieser klaren Lösung scheidet sich beim Stehen oder Umrühren mit einem Glasstabe Hydrastinin in rein weißen Kristallen aus; die überstehende Flüssigkeit ist fast farblos (Freund).

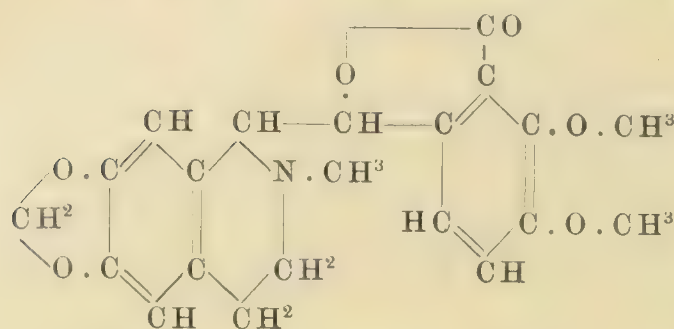
Durch 2 bis 3 Minuten langes Kochen mit starker Kalilauge geht das Hydrastinin in Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^{3}$, und in Hydrohydrastinin: $C^{11}H^{13}NO^{2}$, über; ersteres schmilzt bei 97 bis 98°, letzteres bei 60 bis 61°. Das Hydrohydrastinin entsteht auch bei der Reduktion des Hydrastinins mit Zinn und Salzsäure. Wird Hydrastinin mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung oxydiert, so entsteht zunächst Oxyhydrastinin: $C^{11}H^{11}NO^{3}$, und bei weiterer Einwirkung die bei 164° schmelzende Hydrastininsäure: $C^{11}H^{9}NO^{6}$. Letztere kann durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure in die bei 227,5° schmelzende Verbindung $C^{10}H^{7}NO^{4}$ und diese durch Kochen mit Kalilauge in Methylamin und Hydrastsäure: $C^{9}H^{6}O^{6}$ (s. oben), verwandelt werden. Durch Einwirkung von verdünnter Salpetersäure wird das Hydrastinin in Apophyllensäure: $C^{8}H^{7}NO^{4}$ (s. Cotarnin) übergeführt.

Salzsaures Methylhydrastimid: $C^{21}H^{20}(CH^{3})NO^{5}.NH, HCl$, **Amenyl.** Wird Hydrastinmethyljodid (s. oben) mit Ammoniak behandelt, so erfolgt, unter Abspaltung von HJ, eine Öffnung des stickstoffhaltigen Ringes und nimmt zugleich das gebildete Methylhydrastin 1 Mol. NH^{3} auf. Das hierdurch gebildete Methylhydrastamid spaltet beim Erwärmen mit Salzsäure leicht 1 Mol. $H^{2}O$ ab und geht infolgedessen in salzsaures Methylhydrastimid über. Letzteres kristallisiert aus absolutem Alkohol in blaßgelben, bei 227° schmelzenden Nadeln, welche in heißem Wasser löslich sind. Ammoniak- und Sodalösung scheiden aus der Lösung des salzsauren Methylhydrastimids die freie Base aus, welche aus Alkohol in kleinen, gelblichen, bei 192° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Arzneilich empfohlen (Freund).

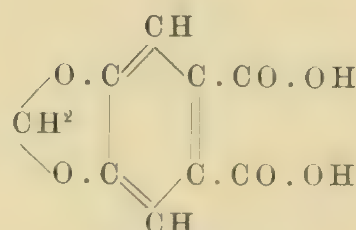
Das Hydrastin und das Hydrastinin (s. S. 1638) stehen chemisch in naher Beziehung zum Narcotin und Cotarnin, indem letztere Verbindungen als methoxyliertes Hydrastin bzw. methoxyliertes Hydrastinin anzusehen sind:

$C^{21}H^{21}NO^6$, Hydrastin, $C^{11}H^{13}NO^3$, Hydrastinin.

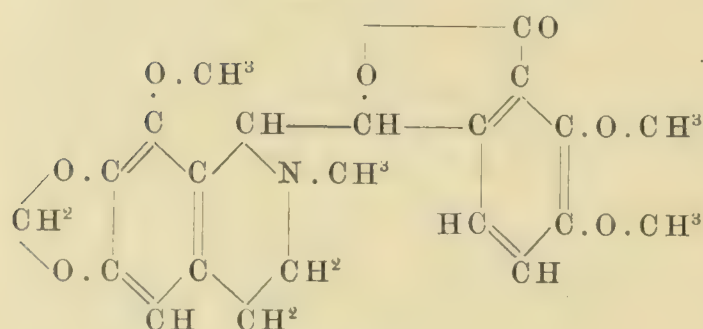
$C^{21}H^{20}(O.CH^3)NO^6$, Narcotin, $C^{11}H^{12}(O.CH^3)NO^3$, Cotarnin.



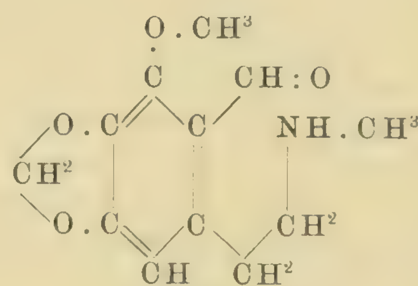
Hydrastin



Hydrastsäure.



Narcotin.



Cotarnin.

Das Hydrastin findet in Gestalt des Fluidextrakts der Wurzel von *Hydrastis canadensis*, im Verein mit Berberin, arzneiliche Anwendung.

Bestimmung des Hydrastins im *Extractum Hydrastis fluidum*. 10 g Hydrastisfluidextrakt dampft man nach Zusatz von 20 g Wasser in einem gewogenen Schälchen im Wasserbade bis auf etwa 8 g ein, fügt dann 1,5 ccm verdünnte Salzsäure (1 : 1) hinzu und bringt das Gemisch in ein gewogenes Kölbchen. Hierauf spült man das Schälchen mit je 1,5 ccm Wasser sorgfältig so oft nach, bis das Gewicht der in dem Kölbchen vereinigten Flüssigkeiten 20 g beträgt, fügt alsdann 1 g Talk hinzu, schüttelt kräftig um und filtriert durch ein trockenes Filter von 8 cm Durchmesser in ein trockenes Gefäß. 10 g dieses Filtrats (= 5 g Hydrastisfluidextrakt) bringt man hierauf in ein Arzneiglas von 100 ccm Inhalt, fügt 4 ccm Ammoniakflüssigkeit und 30 ccm Äther hinzu, schüttelt das Gemisch einige Minuten lang kräftig, setzt dann noch 30 ccm Petroleumbenzin hinzu und schüttelt von neuem einige Minuten lang. Nach Zusatz von 1,5 g Tragantpulver schüttelt man hierauf kräftig noch so lange, bis sich die ätherische Schicht vollständig geklärt hat, filtriert dann letztere durch ein gut bedecktes trockenes Filter in eine trockene Flasche und bringt sofort 40 ccm dieses Filtrats (= 3,33 g Hydrastisfluidextrakt) in ein gewogenes Kölbchen. Nach freiwilligem Verdunsten des Äthers bei 25 bis 30° trocknet man den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt nach dem Erkalten im Exsikkator. Das Gewicht des Rückstandes muß mindestens 0,0733 g betragen, was einem Gehalt von 2,2 Proz. Hydrastin entspricht.

Löst man den Rückstand unter Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure in 10 ccm Wasser, versetzt die Lösung mit 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) und schüttelt bis zur Entfärbung, so erhält man, besonders nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser, eine blaufluoreszierende Flüssigkeit.

Gute Hydrastisfluidextrakte enthalten gewöhnlich 2,5 und mehr Proz. Hydrastin.

Um das in dem *Extractum Hydrastis fluidum* enthaltene, physiologisch wenig wirksame Berberin annähernd zu bestimmen, versetzt man 10 g Extrakt mit 20 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und läßt die Mischung 24 Stunden lang bei möglichst niedriger Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Berberinsulfat: $C^{20}H^{18}NO^{4}, HSO^{4}$, ist auf einem gewogenen Filter (Saugfilter) zu sammeln, die Mutterlauge abzusaugen, das Sulfat mit kleinen Mengen schwefelsäurehaltigen und schließlich reinen Wassers auszuwaschen, bis zum konstanten Gewicht zu trocknen und zu wägen.

Links-Canadin: $C^{20}H^{21}NO^{4}$ (Xanthopuccin), kommt neben Berberin und Hydrastin in geringer Menge in dem Rhizom von *Hydrastis canadensis* vor. Dasselbe entsteht neben Rechts-Canadin bei der Spaltung des Hydroberberins durch Bromcamphersulfosäure (J. Gadamer). Zur Darstellung des naturellen Canadins versetzt man die Lösung des Rohhydrastins in verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure, löst die nach 2 Tagen erfolgte Ausscheidung in heißem Wasser, scheidet aus dieser Lösung die freie Base durch Ammoniak wieder aus und wiederholt diese Operationen, bis durch den Zusatz der Salpetersäure eine weiße, rein kristallinische Fällung erfolgt. Die aus diesem Nitrat wieder abgeschiedene Base ist zunächst aus siedendem Ligroin und dann aus Alkohol umzukristallisieren. Das Canadin bildet weiße, am Licht gelb werdende Nadeln, die bei 132 bis 133° schmelzen. In Alkohol ist dasselbe ziemlich leicht löslich, weniger leicht in heißem Ligroin. Von Äther, Chloroform und Benzol wird es in reichlicher Menge gelöst. Linksdrehend. Das Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid sind in Wasser, besonders bei Gegenwart von Säureüberschuß, sehr schwer löslich. Das Canadinsulfat: $C^{20}H^{21}NO^{4}, H^{2}SO^{4}$, bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, monokline Tafeln. Erdmannsches und Froehdesches Reagens lösen das Canadin mit vorübergehend olivengrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit olivengrüner, alsbald in Schwarzbraun übergehender Farbe. Durch Erhitzen mit alkoholischer Jodlösung auf 100° geht das Canadin in Berberinjodid: $C^{20}H^{18}NO^{4}.J$, über (E. Schmidt).

Rechts-Canadin: $C^{20}H^{21}NO^{4}$, gleicht dem Links-Canadin bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen (J. Gadamer).

Colomboalkaloide.

Die Alkaloide der Colombowurzel, *Jatrorrhiza palmata*, zeigen in der Färbung und in dem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Berberin. Dieselben tragen ebenfalls den Charakter von Ammoniumbasen. Die als Columbamin: $C^{21}H^{22}NO^{5}.OH$, Jatrorrhizin: $C^{20}H^{20}NO^{5}.OH$, und Palmatin: $C^{21}H^{22}NO^{6}.OH$, bezeichneten Basen sind zunächst von C. Bödeker (1849), welcher dieselben für Berberin hielt, und in der jüngsten Zeit besonders von J. Gadamer, E. Günzel und K. Feist untersucht worden.

Zur Darstellung dieser Alkaloide wird das alkoholische Extrakt der Colombowurzel, nach Entfernung des Columbins (s. dort) durch Ausschütteln mit Äther, in wässeriger Lösung mit konzentrierter Jodkaliumlösung gefällt und die ausgeschiedenen Alkaloidjodide dann durch häufige fraktionierte Kristallisation aus Alkohol voneinander getrennt. Hierbei scheidet sich zunächst das Columbaminjodid aus, während die Jodide der beiden anderen Alkaloide in der Mutterlauge bleiben.

Columbaminjodid: $C^{21}H^{22}NO^{5}.J$, bildet orangefarbene, stark bitter schmeckende, bei 224° schmelzende Nadeln. Auch die übrigen Salze des Columbamins sind gelb oder orange gefärbt. Durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gehen die Salze des quaternären Columbamins

in die des tertiären Tetrahydrocolumbamins: $C^{21}H^{25}NO^5$, über. Letzteres bildet weiße, durchsichtige Kristallschuppen, die bei 142° schmelzen. Das Columbamin und das Tetrahydrocolumbamin enthalten je vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine Hydroxylgruppe: OH. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung mit $KMnO^4$ liefert der Methyläther des Columbamins Corydaldin: $C^{11}H^{13}NO^3$ (s. Corydalin), Trimethyl-Pyrogalloldicarbonsäure: $(CH^3.O)^3C^6H(CO.OH)^2$, vom Schmelzp. 202°, sowie eine stickstoffhaltige, in farblosen, bei 200 bis 202° schmelzenden Prismen kristallisierende Säure.

Jatrorrhizinjodid: $C^{20}H^{20}NO^5.J + H^2O$, kristallisiert in rotgelben, bei 208 bis 210° schmelzenden Nadeln. Dasselbe enthält drei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und zwei Hydroxylgruppen: OH. Naszierender Wasserstoff führt es in Tetrahydrojatrorrhizin: $C^{20}H^{23}NO^5$, über; farblose, bei 206° schmelzende Nadeln. Durch Einwirkung von CH^3J in alkalischer Lösung geht das Jatrorrhizin in den Methyläther des Columbamins über, so daß letzteres als der Monomethyläther des Jatrorrhizins zu bezeichnen ist.

Palmatinjodid: $C^{21}H^{22}NO^6.J$, bildet feine, gelbe, bei 238 bis 240° schmelzende Nadeln. Dasselbe enthält vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Das Tetrahydropalmatin: $C^{21}H^{25}NO^6$, kristallisiert in farblosen, bei 145° schmelzenden Blättchen.

Menispermin: $C^{18}H^{24}N^2O^2$ (?), soll sich nach Pelletier und Couerbe neben einem zweiten Alkaloid, dem **Para-Menispermin,** in den Schalen der Kokkelskörner, den Samen von *Menispermum Cocculus*, vorfinden. Diese Basen, welche beide kristallisierbar sein sollen, werden jenen Schalen durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser entzogen und nach ihrer Abscheidung durch Ammoniak, mittels Äther, in welchem nur das Menispermin löslich ist, getrennt. Menispermin und Para-Menispermin sollen je in vierseitigen Prismen kristallisieren, die bei 120 bzw. 150° schmelzen. Das Para-Menispermin soll sich mit Säuren nicht verbinden. Die Kenntnis dieser beiden Alkaloide ist bis jetzt nur eine sehr lückenhafte und bedürfen diese Angaben daher noch der Bestätigung.

Buxin: $C^{19}H^{21}NO^3$ (Walz). Das Buxin ist von Fauré, Couerbe und Trommsdorf dargestellt und von Walz und Barbaglia näher untersucht. Dasselbe ist nicht identisch mit dem Bebeerin (M. Scholtz). Das Buxin findet sich neben anderen Alkaloiden in den Blättern, Zweigen und der Rinde von *Buxus sempervirens*.

Zur Darstellung des Buxins kocht man die Blätter und grünen Zweige des *Buxus sempervirens* mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus, fällt den filtrierten Auszug mit überschüssigem Natriumcarbonat und extrahiert den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit absolutem Alkohol. Nach Abdestillation des Alkohols wird der verbleibende Rückstand abermals in verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Buxinsulfat bei 40 bis 50° mit überschüssigem Natriumcarbonat zersetzt, der gut ausgewaschene Niederschlag in Wasser suspendiert und in die Mischung CO^2 bis zur Lösung der Base eingeleitet. Kocht man alsdann die erzielte Lösung, so scheidet sich ein Harz aus, während reines, kohlensaures Buxin in Lösung bleibt. Letzteres kann nach abermaliger Filtration durch Zusatz von Ammoniak zerlegt werden (Barbaglia).

Das Buxin bildet ein weißes, geruchloses, lockeres, amorphes, beim Reiben elektrisch werdendes, bitter schmeckendes, luftbeständiges, alkalisch reagierendes Pulver, welches bei 145 bis 148° zusammensintert und sich bei etwas höherer Temperatur verflüssigt. Es löst sich in etwa 6000 Tln. kalten

und 1800 Tln. siedenden Wassers. In Äther, Chloroform, absolutem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich. Die Salze des Buxins sind nicht kristallisierbar.

Das Buxin und seine Salze haben bisweilen als Ersatz des Chinins beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

Para-Buxin: $C^{24}H^{48}N^{2}O$, ist nach Paresi, Rotondi und Barbaglia neben Buxin im *Buxus sempervirens* enthalten. Es ist in Äther unlöslich. Aus den Lösungen seiner Salze wird es durch Ätzalkalien als weiße Gallerte gefällt. Sein Sulfat, welches in Alkohol unlöslich ist, bildet mikroskopische Nadeln. Das Buxinidin, welches ebenfalls in Äther unlöslich ist, und das Parabuxinidin, Basen, die nach Barbaglia auch im *Buxus sempervirens* vorkommen sollen, sind bisher nur wenig bekannt.

Links-Bebeerin: $C^{18}H^{21}NO^{3}$, **Pelosin**, Nectandrin, Bebirin, Bibirin. Das Bebeerin findet sich in der als Färbemittel benutzten Rinde von *Nectandra Rodiei* (Bebirurinde), eines in Guayana heimischen Baumes der Familie der Laurineen (Maclagan), sowie in der Wurzel von *Botryopsis platyphylla*, der Gries- oder Pareirawurzel (Wiggers, Bödeker, Flückiger u. a.). Die Reindarstellung des Bebeerins und des damit identischen Pelosins lehrte erst M. Scholtz (1898). Zur Darstellung des Bebeerins extrahiert man obige Materialien mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den filtrierten Auszug mit Sodalösung und erschöpft den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit Äther. Beim Verdunsten des Äthers verbleibt das Bebeerin als ein gelbliches, bei 180° schmelzendes, amorphes Pulver. Löst man letzteres in Methylalkohol, so findet nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung von farblosen, glasglänzenden, bei 214° schmelzenden Prismen statt: kristallisiertes Bebeerin. Letzteres ist in Methyl- und Äthylalkohol sowie in Äther schwer, in Aceton und Chloroform leicht löslich.

Das salzsaure Bebeerin bildet farblose Nadeln. Das Bebeerin ist eine tertiäre Base, welche je eine OH-, $O.CH^{3}$- und $N.CH^{3}$-Gruppe enthält. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Methylamin und Ortho-Kresol: $C^{6}H^{4}(CH^{3}).OH$. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung liefert es eine gelbe, kristallinische Base $C^{18}H^{19}NO^{4}$, bei der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd die kristallinischen Verbindungen $C^{18}H^{17}NO^{6}$ und $C^{18}H^{17}NO^{7}$ (M. Scholtz).

Die Pareirawurzel enthält nicht immer Links-Bebeerin, wenigstens gelang es M. Scholtz, aus einer Pareirawurzel anderer Provenienz Rechts-Bebeerin und aus einem käuflichen Bebeerin inaktives (d-, l-) Bebeerin zu isolieren.

Rechts-Bebeerin: $C^{18}H^{21}NO^{3}$, gleicht dem Links-Bebeerin bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen vollständig. Werden gleiche Teile Links- und Rechts-Bebeerin zusammengeschmolzen oder aus Chloroform kristallisiert, so resultiert inaktives (d-, l-) Bebeerin, welches bei 300° schmilzt (M. Scholtz).

Bebirusäure ist von Maclagan eine hygroskopische, amorphe Säure genannt, die in der Bebirurinde vorkommen soll.

Sipirin, Sepirin, Sipeerin wird von Maclagan ein zweites, bis jetzt kaum bekanntes Alkaloid der Rinde von *Nectandra Rodiei* genannt. Dasselbe bildet eine amorphe, harzartige Masse, die unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol ist.

Taxin: $C^{37}H^{51}NO^{10}$, ist neben Melitose (s. S. 1016) und dem stickstofffreien, kristallisierbaren, bei 86 bis 87° schmelzenden Milossin(?) in den Nadeln (0,18 Proz.) und den Früchten von *Taxus baccata* enthalten (Lucas,

Marmé, Hilger, Braude, Thorpe, Stubbe). Zur Darstellung des Taxins extrahiert man die Taxusnadeln mit Äther, schüttelt den ätherischen Auszug mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus und fällt aus letzterer Lösung das Alkaloid mit Ammoniak. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis schließlich die Base rein weiß ausfällt. Vorsichtig getrocknet, bildet das Taxin ein weißes, amorphes, bei 82° schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Taxin mit purpurvioletter, Froehdesches Reagens mit rotvioletter Farbe. Die Salze des Taxins besitzen nur eine geringe Kristallisationsfähigkeit.

Lobeliin: $C^{18}H^{23}NO^{2}$ (Lobelin), ist in dem Samen und in dem Kraut von *Lobelia inflata* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahiert man diese Pflanzenteile mit essigsäurehaltigem Wasser, übersättigt diese Auszüge mit $NaHCO^{3}$ und schüttelt wiederholt mit Äther aus. Durch Schütteln dieser Ätherauszüge mit schwefelsäurehaltigem Wasser, Übersättigen dieser Lösungen mit $NaHCO^{3}$ und erneutes Ausschütteln mit Äther kann das Lobeliin gereinigt werden. Das Lobeliin bildet ein schwach gelb gefärbtes, honigartiges, stark alkalisch reagierendes Liquidum, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Chloroform löslich ist. Das Lobeliin der Samen stimmt mit dem des Krautes der *Lobelia inflata* in der Zusammensetzung und in den Reaktionen überein, ob jedoch beide Basen identisch sind, ist vorläufig unentschieden (Siebert).

Konzentrierte Schwefelsäure und Erdmanns Reagens färben das Lobeliin rötlichgelb. Froehdesches Reagens ruft zunächst eine braune, alsbald in ein intensives Grün übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich vorübergehend schön violett.

Das Lobeliinhydrochlorid: $C^{18}H^{23}NO^{2}, HCl + H^{2}O$ (aus dem Kraut), bildet farblose Nadeln; das Platindoppelsalz: $(C^{18}H^{23}NO^{2}, HCl)^{2}PtCl^{4} + 3H^{2}O$, warzenförmige Kristalle. Das Lobeliinplatinchlorid: $(C^{18}H^{23}NO^{2}, HCl)^{2}PtCl^{4} + 4H^{2}O$ (aus den Samen), scheidet sich in büschelförmigen Nadeln ab.

Alkaloide der Solanaceen.

Aus Pflanzen der Familie der Solanaceen sind bis jetzt folgende Alkaloide isoliert worden: Nicotin: $C^{10}H^{14}N^{2}$ (s. S. 1569), Atropin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, Pseudohyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^{4}$, Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^{2}$, Belladonnin: $C^{17}H^{21}NO^{2}$, Mandragorin: $C^{15}H^{19}NO^{2}$, Solanin: $C^{42}H^{75}NO^{15}$, Dulcamarin(?), Lycin: $C^{5}H^{11}NO^{2}$, Tetramethyl-Diamidobutan: $C^{8}H^{20}N^{2}$, und Meteloidin: $C^{13}H^{21}NO^{4}$.

Atropin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$.

Molekulargewicht: 289 (*289,19 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 70,54; H: 8,02; N: 4,84; O: 16,60.)

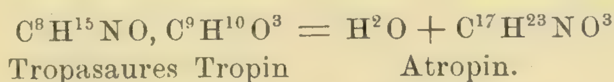
Syn.: *Atropinum*, Daturin, d-, l-Hyoscyamin (s. S. 1657).

Geschichtliches. Das Atropin wurde als der wirksame Bestandteil der Belladonnapflanze i. J. 1831 von Mein und unabhängig davon i. J. 1833 von Geiger und Hesse entdeckt. In dem gleichen Jahre fanden die letzteren Forscher das Atropin auch im Stechapfelsamen auf, bezeichneten jedoch die betreffende Base als Daturin. Die Identität von Atropin bzw. Hyoscyamin und Daturin, welche zuerst von Planta erkannt wurde, ist in der

neueren Zeit durch Versuche von Ladenburg, E. Schmidt u. a. bestätigt worden.

Vorkommen. Die Hauptmenge der in den Blättern (bis 0,4 Proz.), Früchten (unreife, getrocknete Früchte enthalten bis 0,8, reife, getrocknete bis 0,4 Proz. Alkaloid), Samen (bis 0,8 Proz.) und den Wurzeln (bis 0,5 Proz.) von *Atropa Belladonna*, sowie in den verschiedenen Teilen von *Datura Stramonium* enthaltenen Alkaloide bildet nicht das Atropin, wie früher angenommen wurde, sondern das Hyoscyamin (E. Schering). Das bei der Darstellung der Alkaloide aus diesen Pflanzenteilen gewonnene Atropin entsteht im wesentlichen erst hierbei durch molekulare Umlagerung (Racemisierung) von Hyoscyamin. Mehrjährige, frische Belladonnawurzel enthält jedoch auch Atropin präformiert neben Hyoscyamin, wogegen in ein- bis zweijähriger frischer Belladonnawurzel präformiert nur Hyoscyamin enthalten ist (W. Schütte). In den reifen Früchten von *Belladonna lutea* wurde nur Atropin gefunden. Die wild wachsenden Pflanzen sind meist etwas alkaloidreicher als die kultivierten. Ob in den Samen von *Datura arborea* und in anderen Spezies der Gattung *Datura*, ebenso in den Blättern und Samen von *Hyoscyamus niger*, sowie in den Wurzeln und in dem Kraut der verschiedenen Scopoliaarten Atropin präformiert vorkommt, ist noch zweifelhaft (s. auch Hyoscyamin).

Bildung. Atropin entsteht durch molekulare Umlagerung, wenn Hyoscyamin 6 Stunden lang auf 110°, am besten im luftverdünnten Raume, erhitzt wird (E. Schmidt), sowie bei mehrstündigem Stehen einer alkoholischen, mit etwas Natronlauge versetzten Lösung von Hyoscyamin (Will, Bredig). Atropin wird ferner gebildet beim längeren Erwärmen von tropasaurem Tropin mit der 20fachen Menge 5 proz. Salzsäure im Wasserbad (Ladenburg):

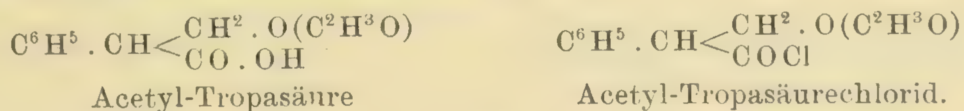


$$C^8H^{15}NO, C^9H^{10}O^3 = H^2O + C^{17}H^{23}NO^3$$

Tropasaures Tropin   Atropin.

Findet zur Darstellung des tropasauren Tropins die gewöhnliche, inaktive Tropasäure (s. S. 1185) Verwendung, so resultiert hierbei das mit dem naturellen Atropin identische inaktive Atropin, wird dagegen hierzu Rechts- bzw. Links-Tropasäure verwendet, so entstehen die damit isomeren Rechts- bzw. Links-Hyoscyamine (s. S. 1657).

Glatter verläuft die Atropinsynthese, wenn die Tropasäure zunächst durch Acetylchlorid in Acetyl-Tropasäure und letztere hierauf durch $SOCl^2$ in Acetyl-Tropasäurechlorid verwandelt wird:



$$C^6H^5 . CH<{CH^2 . O(C^2H^3O) \atop CO . OH} \qquad C^6H^5 . CH<{CH^2 . O(C^2H^3O) \atop COCl}$$

Acetyl-Tropasäure   Acetyl-Tropasäurechlorid.

Bei 20 bis 30 Minuten langem Erwärmen von salzsaurem Tropin mit Acetyl-Tropasäurechlorid auf dem Wasserbade entsteht alsdann zunächst salzsaures Acetyl-Tropin, welches schließlich durch 24stündiges Stehenlassen mit der 5fachen Menge starker Salzsäure, unter Abspaltung der Acetylgruppe, in salzsaures Atropin übergeführt wird.

Die Synthese des Tropins ist 1901 von R. Wilstätter, ausgehend von dem Suberon (s. S. 532), in nachstehender Weise realisiert worden (s. f. S.).

Darstellung. Zur Darstellung des Atropins dient gewöhnlich die getrocknete, zwei- bis dreijährige, kurz vor dem Blühen gesammelte Wurzel der Belladonnapflanze oder der reife Samen des Stechapfels. Zu diesem Zwecke extrahiert man die fein gepulverten, frisch getrockneten Belladonnawurzeln zweimal bei mäßiger Wärme mit Alkohol von 90 Proz., fügt den

```
CH²—CH²—CH²
|        |
|        CO
|        |
CH²—CH²—CH²
  Suberon
```

```
CH²—CH²—CH²
|        |
|        CH.OH
|        |
CH²—CH²—CH²
(Na in äther. Lös.)
```

```
CH²—CH²—CH²
|        |
|        CHJ
|        |
CH²—CH²—CH²
    (HJ)
```

```
CH²—CH²—CH
|        ||
|        CH
|        |
CH²—CH²—CH²
(KOH in Alkoh.)
```

```
CH²—CH²—CHBr
|        |
|        CHBr
|        |
CH²—CH²—CH²
    (Br)
```

```
CH²—CH²—CH.N(CH³)²
|        |
|        CH
|        ||
CH²—CH²—CH
[NH(CH³)² in Benzol]
```

```
CH²—CH²—CH.N(CH³)³.OH
|        |
|        CH
|        ||
CH²—CH²—CH
(Erschöpf. Methylierung)
```

```
CH²—CH=CH
|       |
|       CH
|       ||
CH²—CH²—CH
(Trockne Destillat.)
```

```
CH²—CH²——CHBr
|          |
|          CH
|          ||
CH²—CHBr—CH
    (Br)
```

```
CH²—CH=CH
|       |
|       CH
|       ||
CH=CH—CH
(Chinolin 150⁰) Tropiliden
```

```
CH²—CHBr—CH
|         ||
|         CH
|         |
CH²—CH===CH
 (HBr kalt)
```

```
     N(CH³)²
     .
CH²—CH—CH
|       ||
|       CH
|       |
CH²—CH=CH
[NH(CH³)² in Benzol]
```

```
     N(CH³)²
     .
CH²—CH—CH²
|       |
|       CH²
|       |
CH²—CH=CH
(Na in alkoh. Lös.)
```

```
     N(CH³)²
     .
CH²—CH——CH²
|         |
|         CH²
|         |
CH²—CHBr—CHBr
(Br in saur. Lös.)
```

```
CH²—CH——CH²
|   |  /CH³  |
|   N<—CH³  CH²
|   |  \Br   |
CH²—CH——CHBr
(Durch Erwärmen)
```

```
CH²—CH——CH²
|   |  /CH³  |
|   N<—CH³  CH
|   |  \Br   ||
CH²—CH——CH
   (KOH)
```

```
CH²—CH——CH²
|   |      |
|   N.CH³  CH
|   |      ||
CH²—CH——CH
(Trockne Dest.) Tropidin
```

```
CH²—CH——CH²
|   |      |
|   N.CH³  CHBr
|   |      |
CH²—CH——CH²
   (HBr)
```

```
CH²—CH——CH²
|   |      |
|   N.CH³  CH.OH
|   |      |
CH²—CH——CH²
(Verd. H²SO⁴ 200⁰) Pseudotropin
```

```
CH²—CH——CH²
|   |      |
|   N.CH³  CO
|   |      |
CH²—CH——CH²
(Oxydat.) Tropinon
```

```
CH²—CH——CH²
|   |      |
|   N.CH³  CH.OH
|   |      |
CH²—CH——CH²
(Zn, HJ) Tropin
```

```
CH²—CH——CH²                /CH².OH
|   |      |               /
|   N.CH³  CH.O.OC—CH
|   |      |               \
CH²—CH——CH²                \C⁶H⁵
Atropin, Hyoscyamin.
```

miteinander gemischten Auszügen etwas Calciumhydroxyd ($^1/_{25}$ vom Gewicht der angewendeten Wurzeln) zu und filtriert die Flüssigkeit nach 24 stündigem Stehen. Die auf diese Weise erzielten Auszüge werden hierauf mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, nach abermaligem Filtrieren durch Destillation im Wasserbade von Alkohol befreit und der Destillationsrückstand, zur Entfernung von Fett, Harz usw., wiederholt mit Äther oder Petroleumäther ausgeschüttelt. Die derartig gereinigte Alkaloidlösung versetzt man alsdann mit Kaliumcarbonatlösung bis zur schwach alkalischen Reaktion bzw. bis zur beginnenden schmutzigen Trübung, wodurch sich bei mehrstündigem Stehen Harz, aber noch kein Atropin abscheidet, und fügt schließlich nach abermaliger Filtration Kaliumcarbonat im Überschuß zu. Das nach 24stündigem Stehen an einem kühlen Ort allmählich ausgeschiedene Rohatropin ist zu sammeln, abzupressen, zu trocknen, einige Male mit wenig Wasser anzurühren, jedesmal von neuem abzupressen und endlich aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Zu letzterem Zwecke löst man das gelblichweiße Rohatropin in Alkohol, versetzt die filtrierte Lösung mit Wasser bis zur eben beginnenden, bleibenden Trübung und überläßt die so erzielte Flüssigkeit nach der Klärung durch Zusatz einer kleinen Menge Alkohols in flachen Gefäßen der freiwilligen Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur. Dieses Verfahren der Umkristallisation ist mit den ausgeschiedenen Kristallen und den schließlich verbleibenden sirupösen Mutterlaugen (bei letzteren nötigenfalls nach dem Lösen in verdünnter Schwefelsäure und erneutem, fraktioniertem Fällen durch Kaliumcarbonat) so oft zu wiederholen, bis das Atropin in glänzenden, farblosen, spießigen Kristallen resultiert. Die geringen Mengen von unverändertem Hyoscyamin, Apoatropin, Belladonnin und vielleicht von noch anderen Basen, welche in der Belladonnawurzel enthalten sind, bleiben in den Mutterlaugen. Das gleiche gilt von dem Tropin (siehe unten), welches sich meist in geringer Menge bei der Darstellung des Atropins durch Spaltung des letzteren bildet, vielleicht auch bereits fertig gebildet in der Belladonnawurzel enthalten ist. Sollte das Rohatropin bei der ersten fraktionierten Fällung durch Kaliumcarbonat noch nicht in genügender Reinheit — von gelblichweißer Farbe — abgeschieden werden, so ist dasselbe vor der Umkristallisation aus verdünntem Alkohol in schwefelsäurehaltigem Wasser zu lösen und nach der Filtration von neuem durch Kaliumcarbonat fraktioniert zu fällen.

Das Umkristallisieren des durch fraktionierte Fällung möglichst gereinigten Atropins kann auch aus einem Gemisch von Chloroform und Ligroin geschehen.

Die Darstellung von Atropin aus den Samen des Stechapfels, des sogenannten Daturins, ist in gleicher Weise auszuführen, wie die aus der Belladonnawurzel.

Aus den alkalischen Mutterlaugen läßt sich das darin noch enthaltene Atropin in der Weise gewinnen, daß man dieselben mit einem gleichen Volum Äther ausschüttelt und der ätherischen Lösung das Atropin durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt ist, wieder entzieht. Die so erzielte Lösung ist alsdann nötigenfalls durch etwas reine Tierkohle zu entfärben, hierauf von neuem mit Kaliumcarbonat alkalisch zu machen, abermals mit Äther auszuschütteln und schließlich die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen.

In einer ähnlichen Weise wie aus den Mutterlaugen kann auch das Atropin aus der frischen Belladonnapflanze oder deren frischer Wurzel gewonnen werden. Zu diesem Zwecke werden 20 Tle. frischen, in der Blüte stehenden Belladonnakrautes oder nur der frischen Wurzel mit 1 Tl. Wasser

in einem steinernen Mörser zerstoßen, alsdann ausgepreßt und dieselben Operationen mit 3 Tln. Wasser wiederholt. Die gemischten Flüssigkeiten werden hierauf bis auf etwa 80° erwärmt, koliert, bei mäßiger Wärme bis auf 2 Tle. eingedampft und mit 4 Tln. Alkohol gemischt. Nach 24 stündigem Stehen wird die Mischung koliert, nach dem Absetzen filtriert, durch Destillation vom Alkohol befreit, der Rückstand mit Kaliumcarbonat alkalisch gemacht und wiederholt mit Äther oder Chloroform ausgeschüttelt. Die weitere Behandlung dieser ätherischen bzw. Chloroformauszüge geschieht wie oben erörtert.

Um Hyoscyamin in Atropin zu verwandeln, versetzt man die alkoholische Lösung desselben mit einigen Tropfen Natronlauge und läßt die Mischung in der Kälte so lange stehen (etwa 24 Stunden), bis dieselbe optisch inaktiv geworden ist (Will, Bredig).

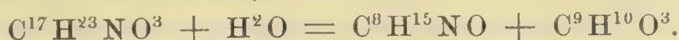
Eigenschaften. Das gewöhnliche, naturelle Atropin bildet farblose, geruchlose, durchscheinende, glänzende, oft mehrere Millimeter lange, säulenförmige oder spießige Kristalle, oder zu Büscheln vereinigte, glänzende Nadeln. Es schmilzt bei 115 bis 115,5° zu einer farblosen, beim Erkalten allmählich wieder kristallinisch erstarrenden Flüssigkeit. Bei stärkerem Erhitzen findet unter Entwickelung alkalisch reagierender Dämpfe tiefer greifende Zersetzung statt. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich (etwa 1 : 600), etwas mehr wird es von kochendem Wasser aufgelöst, ohne daß sich jedoch beim Erkalten der heiß gesättigten Lösung etwas wieder ausscheidet. Eine derartige Lösung reagiert stark alkalisch, so daß sogar Phenolphtaleïn gerötet wird, und besitzt einen unangenehmen bitteren, lange anhaltenden Geschmack. In Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Atropin sehr leicht löslich, weniger in Äther (1 : 50) und Benzol (1 : 50), kaum in Petroleumäther. Das Atropin ist optisch inaktiv. Mit den Wasserdämpfen verflüchtigt es sich in geringer Menge.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Atropin ohne Färbung auf; beim Erwärmen tritt eine Braunfärbung ein. Erwärmt man einige Milligramm Atropin oder Atropinsalz mit konzentrierter Schwefelsäure, bis die Mischung anfängt, sich braun zu färben, und fügt vorsichtig alsdann sogleich ein gleiches Volum Wasser zu, so entwickelt die aufschäumende Flüssigkeit einen durch Abspaltung von Atropasäure verursachten, süßlichen, an Schlehen- und an Spiräablüte erinnernden Geruch (Gulielmo). Sicherer gelingt diese für das Atropin charakteristische Reaktion (mit weniger als 0,001 g), wenn man dasselbe zunächst in einem Reagenzglase bis zum Auftreten weißer Nebel erhitzt, alsdann etwa 1,5 g konzentrierte Schwefelsäure zufügt, die Mischung bis zur beginnenden Bräunung erwärmt und hierauf sofort vorsichtig etwa 2 g Wasser zusetzt. Fügt man zu der heißen Mischung ein Körnchen Kaliumpermanganat oder Kaliumdichromat, so entwickelt sich ein etwas anderer, mehr an Bittermandelöl erinnernder Geruch. Konzentrierte Salpetersäure löst das Atropin zwar ohne Färbung auf, jedoch führt sie dasselbe unter Abspaltung von Wasser in Apoatropin über (Pesci).

Apoatropin: $C^{17}H^{21}NO^{2}$ (Atropamin), welches auch in den Mutterlaugen von der Atropindarstellung, vermutlich als sekundäres Produkt, enthalten ist, entsteht durch Wasserabspaltung beim Lösen von Atropin- oder Hyoscyaminsulfat in konzentrierter Schwefelsäure und sofortigem Eingießen dieser Lösung in Wasser (Hesse), sowie bei zweistündigem Kochen von Atropin oder Hyoscyamin mit der 5fachen Menge Essigsäureanhydrid (E. Schmidt). Diesen Reaktionsprodukten wird das Apoatropin, nach Übersättigung derselben mit Kaliumcarbonat, durch Ausschütteln mit Äther entzogen. Das Apoatropin, welches als ein Atropasäureester des Tropins zu

betrachten ist, bildet, aus Äther kristallisiert, farblose, bei 60 bis 62° schmelzende Prismen, welche sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen. Durch Kochen mit Barytwasser zerfällt das Apoatropin in Tropin und Atropasäure (s. unten). Das Hydrochlorid, Hydrobromid und Hydrojodid des Apoatropins sind in Wasser schwer löslich und gut kristallisierbar. Das in feinen Nadeln kristallisierende Golddoppelsalz schmilzt bei 110 bis 112°. Durch naszierenden Wasserstoff wird das Apoatropin nach Pesci zu öligem Hydroapoatropin: $C^{17}H^{23}NO^2$, reduziert.

Rauchende Salzsäure spaltet das Atropin, langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rasch und vollständig bei 100 bis 130°, in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und in Tropasäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1188):



$$C^{17}H^{23}NO^3 + H^2O = C^8H^{15}NO + C^9H^{10}O^3.$$

Ein Teil der hierbei gebildeten Tropasäure geht durch Abspaltung von Wasser in Atropa- und in Isoatropasäure (s. S. 1214) über.

Durch längeres Kochen mit Barythydratlösung wird das Atropin in Tropin und Atropasäure (s. S. 1214) gespalten (Lossen, Kraut):



$$C^{17}H^{23}NO^3 = C^8H^{15}NO + C^9H^8O^2.$$

In ähnlicher Weise wirkt auch kochende Natronlauge und zum Teil auch Wasser, wenn es mit Atropin längere Zeit auf 130° erhitzt wird. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur erleidet das Atropin und seine Salze durch Einwirkung von Wasser und Luft allmählich eine Zersetzung.

Das **Tropin**: $C^8H^{15}NO$, bildet weiße, seidenglänzende, in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliche, bei 63° schmelzende, unzersetzt flüchtige (bei 230°), hygroskopische Nadeln von stark alkalischer Reaktion. Optisch inaktiv. Während das Atropin und seine Salze die Pupille stark erweitern, wenn sie in Lösung dem Auge appliziert werden, besitzt das Tropin und seine Salze diese Eigenschaft nicht. Das Tropin ist eine starke einsäurige, und zwar tertiäre Base, deren Salze meist kristallisierbar sind. Über die Synthese desselben s. S. 1646. Golddoppelsalz: gelbe, bei 210 bis 212° schmelzende Tafeln; Platindoppelsalz: monokline, bei 198 bis 200° schmelzende Kristalle.

Wird das Tropin mit rauchender Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 150°, oder mit rauchender Salzsäure auf 180°, oder mit verdünnter (1:3) Schwefelsäure auf 220° erhitzt, so wird es unter Abspaltung von Wasser in Tropidin: $C^8H^{13}N$, übergeführt (Ladenburg). Die gleiche Verbindung entsteht auch beim Erhitzen von Anhydroecgonin (s. Cocain) mit starker Salzsäure auf 280° (Einhorn). Über die Synthese des Tropidins s. S. 1646. Das Tropidin ist ein farbloses, coniinartig riechendes, bei 162 bis 163° siedendes Öl von 0,9665 spez. Gew. bei 0°. Durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure bei niedriger Temperatur geht das Tropidin zum Teil wieder in Tropin über. Tropidingoldchlorid bildet schwer lösliche, bei 203° schmelzende Nadeln. Zinkstaub und verdünnte Salzsäure reduzieren das Tropidin zu Hydrotropidin: $C^8H^{15}N$, einer farblosen, stark alkalischen, in Wasser wenig löslichen Flüssigkeit, die bei 167 bis 169° siedet. Durch Destillation von salzsaurem Hydrotropidin entsteht CH^3Cl und Norhydrotropidin: $C^7H^{13}N$, eine kristallinische, bei 161° siedende Masse, welche bei der Destillation mit Zinkstaub α-Äthyl-Pyridin: $C^5H^4N.C^2H^5$, liefert (Ladenburg).

Das Tropidin verbindet sich direkt mit CH^3J zu kristallisierbarem Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in Tropidinmethylhydroxyd: $C^8H^{13}N.CH^3.OH$, verwandelt wird. Wird

die wässerige Lösung letzterer Verbindung gekocht, so geht dieselbe in α-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, über, ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, welches bei 150° in das damit isomere, bei 204 bis 205° siedende β-Methyl-Tropidin: $C^8H^{12}(CH^3)N$, übergeführt wird. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird letztere Base in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$, und Tropylen: $C^7H^{10}O$ (Tetrahydrobenzaldehyd), gespalten (Merling). Die gleichen Verbindungen entstehen auch, wenn Tropidinmethyljodid: $C^8H^{13}N.CH^3J$, direkt mit Ätzkali destilliert wird. Das Tropylen ist eine nach Aceton und Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die bei 187° siedet. Mit Dimethylamin verbindet es sich allmählich zu β-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Tropylen in Benzaldehyd und Benzoesäure über (Merling).

Mit Brom im Überschuß auf 180° erhitzt, liefert das Tropidin Äthylenbromid, Dibrompyridin: $C^5H^3Br^2N$, Brommethyl und Bromwasserstoff (Ladenburg).

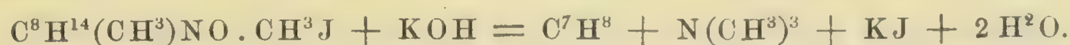
Kaliumpermanganat führt das Tropin in alkalischer Lösung in Tropigenin: $C^7H^{13}NO$, über, eine sekundäre, durch Übergang der $N.CH^3$-Gruppe in die Gruppe NH entstandene Base, welche in farblosen, unzersetzt flüchtigen, bei 161° schmelzenden Nadeln kristallisiert, die leicht löslich in Wasser und in Alkohol sind (Merling). Durch Kaliumpermanganat im Überschuß werden Oxalsäure, Ammoniak und Kohlensäure gebildet. Chromsäure oxydiert, bei Gegenwart von Schwefelsäure, das Tropin zu inaktiver Tropinsäure: $C^6H^{11}N(CO.OH)^2$, die in farblosen, in Wasser leicht löslichen, in Alkohol und in Äther unlöslichen Nadeln kristallisiert (Merling). Die Tropinsäure schmilzt unter Zersetzung bei 250°. Durch Überführung in das Cinchoninsalz läßt sich die inaktive Tropinsäure in Rechts- und Links-Tropinsäure zerlegen (J. Gadamer). Neben Tropinsäure werden bei dieser Oxydation auch kleine Mengen von inaktiver Ecgoninsäure: $C^6H^{10}NO.CO.OH$, gebildet; farblose, bei 93 bis 95° schmelzende Nadeln. Die Tropinsäure, welche direkt in optisch aktiver Form bei der Oxydation des Ecgonins (siehe Cocain) entsteht, läßt sich leicht in den Dimethyläther: $C^6H^{11}N(CO.OCH^3)^2$, verwandeln und dieser durch Einwirkung von CH^3J in ein Jodmethylat vom Schmelzp. 171 bis 172° überführen. Wird letztere Verbindung mit Kalihydrat auf 250° erhitzt, so wird sie in Adipinsäure: $C^4H^8(CO.OH)^2$, Dimethylamin und Ameisensäure gespalten (Willstätter).

Wird das Tropin, in Eisessig gelöst, bei 60 bis 70°, mit einer berechneten Menge von Chromsäure (1 Mol. CrO^3 : 3 Mol. $C^8H^{15}NO$) langsam oxydiert, so geht es durch Umwandlung der Gruppe CH.OH in CO in das ketonartige Tropinon: $C^8H^{13}NO$, über. Letzteres schmilzt bei 41 bis 42° und siedet bei 224 bis 225°. Durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol wird das Tropinon zu dem mit dem Tropin stereoisomeren Pseudotropin: $C^8H^{15}NO$ (s. Cocain), reduziert, welches durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure wieder in Tropinon verwandelt wird. Wird das Tropinon bei 0° in der 12fachen Menge Jodwasserstoffsäure gelöst und allmählich dann die 2fache Menge Zinkstaub zugefügt, so geht das Tropinon wieder in Tropin: $C^8H^{15}NO$, über. Mit Hydroxylamin liefert das Tropinon ein in feinen, bei 117° schmelzenden Prismen kristallisierendes Oxim: $C^8H^{13}N(N.OH)$ (Willstätter).

Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 verwandelt bei 100° das Tropin in Nitrotropeïn: $C^8H^{14}(NO^2)NO$. Letzteres bildet ein allmählich kristallisierendes Öl (Ladenburg).

Mit Natronkalk erhitzt, liefert das Tropin Methylamin, Wasser und Tropyliden: C^7H^8, eine bei 114° siedende Flüssigkeit. Glatter erfolgt die

Überführung des Tropins in Tropyliden bei der Destillation des Methyltropin-Methyljodids: $C^8H^{14}(CH^3)NO . CH^3J$, mit starker Kalilauge (Merling):

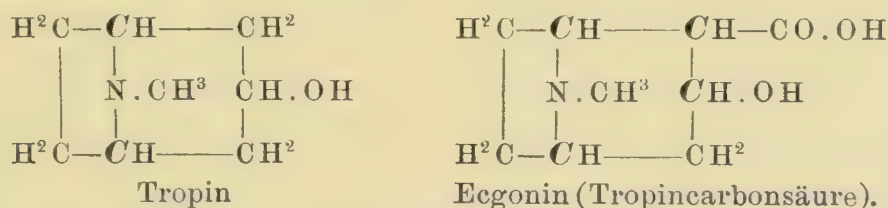


$$C^8H^{14}(CH^3)NO . CH^3J + KOH = C^7H^8 + N(CH^3)^3 + KJ + 2\,H^2O.$$

Das Methyltropin-Methyljodid resultiert bei der Einwirkung von CH^3J auf das ölige, bei 243° siedende α-Methyltropin: $C^8H^{14}(CH^3)NO$, eine Base, welche durch Destillation von Tropinmethylhydroxyd: $C^8H^{15}NO . CH^3 . OH$ (des Einwirkungsproduktes von feuchtem Silberoxyd auf das Additionsprodukt des Tropins mit Methyljodid: $C^8H^{15}NO . CH^3J$), erhalten wird.

Wird das tropasaure Tropin: $C^8H^{15}NO, C^9H^{10}O^3$, längere Zeit mit überschüssiger, verdünnter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so geht dasselbe unter Abspaltung von Wasser wieder in Atropin über (s. S. 1645). Die Tropinsalze der Benzoesäure, Salicylsäure, Mandelsäure usw. verhalten sich ähnlich wie das der Tropasäure; die aus denselben durch Wasserabspaltung erzeugten Verbindungen werden als Tropeïne (s. unten) bezeichnet.

Das Tropin steht in seiner chemischen Konstitution dem Ecgonin (siehe Cocain) sehr nahe (Willstätter):



Tropin Ecgonin (Tropincarbonsäure).

Während jedoch das Tropin optisch inaktiv ist, ist das Ecgonin linksdrehend. Es findet dies eine Erklärung darin, daß die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome (*C*) des Tropins, ähnlich wie in der inaktiven Weinsäure (s. S. 56), einen intramolekularen Ausgleich erfahren, indem das eine rechts-, das andere linksdrehend ist. Das gleiche ist der Fall bei den beiden, dem Tropin entsprechenden asymmetrischen Kohlenstoffatomen (*C*) des Ecgonins. Die zwei weiteren asymmetrischen Kohlenstoffatome (*C*) des Ecgonins sind dagegen beide linksdrehend, so daß diese Base an sich den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenken muß.

Das Atropin ist zu betrachten als ein Tropasäureester des Tropins, d. h. als Tropin, in welchem das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch das Radikal der Tropasäure $C^9H^9O^2$ oder $C^6H^5-\mathit{C}H<^{CH^2 . OH}_{CO-}$ ersetzt ist (s. S. 1646).

Während das Tropin als solches ebensowenig wie die inaktive Weinsäure spaltbar ist, kann das optisch inaktive Atropin dagegen in Rechts- und Links-Hyoscyamin zerlegt werden (s. S. 1657). Das Atropin ist daher als eine aus gleichen Molekülen Rechts- und Links-Hyoscyamin bestehende Racemform: $C^{34}H^{46}N^2O^6$ oder $[d\text{-}C^{17}H^{23}NO^3 . l\text{-}C^{17}H^{23}NO^3]$, anzusprechen, und zwar muß die optische Aktivität seiner Komponenten durch das asymmetrische Kohlenstoffatom (*C*) des Tropasäurerestes bedingt werden.

Wird das Atropin mit einer Mischung von Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Benzoesäure. Chlor und Brom wirken zersetzend auf das Atropin ein. Jod-Jodkalium ruft in der wässerigen Lösung der Atropinsalze einen rotbraunen Niederschlag hervor, der sich nach einiger Zeit in blaugrüne, metallglänzende Blättchen von jodwasserstoffsaurem Atropintetrajodid: $C^{17}H^{23}NO^3J^4, HJ$, verwandelt. Wird eine ätherweingeistige Lösung von Atropin mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, so scheidet sich kristallinisches Atropinäthyljodid: $C^{17}H^{23}NO^3, C^2H^5J$, ab, aus welchem durch Behandlung mit Silberoxyd sirupförmiges Atropinäthylhydroxyd: $C^{17}H^{23}NO^3$

$. C^2H^5 . OH$, gebildet wird (Lossen). Das Atropin trägt somit den Charakter einer tertiären Base (s. S. 764).

Atropinmethylbromid: $C^{17}H^{23}NO^3 . CH^3Br$, bildet weiße, bei 222 bis 223° schmelzende Blättchen. Atropinäthylbromid: $C^{17}H^{23}NO^3 . C^2H^5Br$, schmilzt bei 173 bis 174°. Atropinmethylnitrat: $C^{17}H^{23}NO^3 . CH^3NO^3$, durch Umsetzung von Atropinmethylbromid mit Silbernitrat darstellbar, bildet weiße, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 163° schmelzende Kristalle. Als **Eumydrin** arzneilich empfohlen. Atropinäthylnitrat: $C^{17}H^{23}NO^3 . C^2H^5NO^3$, schmilzt bei 117°.

Dampft man eine Spur Atropin oder Atropinsalz in einem Porzellanschälchen mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade ein, so verbleibt ein gelblicher Rückstand, welcher beim Befeuchten mit alkoholischer Kalilauge (1 : 10) eine intensiv violette Färbung annimmt (Vitali[1]). Empfindlichkeit: 0,001 mg.

Erwärmt man ein Körnchen Atropin (0,001 g) mit 2 ccm einer 5 proz. Quecksilberchloridlösung in 50 proz. Alkohol gelinde, so findet eine Abscheidung von Quecksilberoxyd statt (Gerrard).

Nachweis des Atropins in toxikologischen Fällen. Bei der Abscheidung des Atropins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung ätzender Alkalien und alkalischer Erden, sowie starker Mineralsäuren zu vermeiden, da hierdurch eine teilweise Spaltung des Atropins in Tropin usw. bewirkt werden kann. Es ist ferner zu beachten, daß beim Abdampfen von wässerigen und amylalkoholischen Atropinlösungen sich kleine Mengen der freien Base verflüchtigen können. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien verhält sich das Atropin in folgender Weise: Platinchlorid und Pikrinsäure erzeugen in 0,5 ccm einer 1 : 1000 bereiteten salzsauren Lösung keine Fällung mehr; bei einer Verdünnung von 1 : 100 scheiden sich auf Zusatz von Platinchlorid allmählich monokline Kristalle von Atropinplatinchlorid, durch Pikrinsäure (im Überschuß) gelbe Blättchen von pikrinsaurem Atropin ab. Lösungen von Goldchlorid, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure und Jod-Jodkalium bewirken noch in einer Verdünnung von 1 : 1000, Jod-Jodkalium und Phosphomolybdänsäure sogar noch in einer solchen von 1 : 10 000 (bei 0,5 ccm) Fällungen. Da es, vielleicht mit Ausnahme der Vitalischen Reaktion, die noch den Nachweis von 0,001 mg Atropin (bzw. Hyoscyamin und Scopolamin) gestatten soll (siehe oben), an empfindlichen chemischen Atropinreaktionen fehlt, so ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das charakteristische Verhalten desselben gegen die Pupille des Auges zum Nachweis zu benutzen. Die Pupillenerweiterung tritt nach Donders und Ruyter noch durch einen Tropfen einer 1 : 130 000 verdünnten Atropinlösung ein.

Das Atropin findet in Gestalt seiner Salze als Mydriatikum in der Augenheilkunde Verwendung.

Quantitative Bestimmung des Atropins und Hyoscyamins im *Extractum Belladonnae* und im *Extractum Hyoscyami*. 3 g Extrakt löst man in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, fügt zu dieser

---

[1]) Strychnin liefert unter obigen Bedingungen, jedoch unter Anwendung alkoholischer Kalilauge von 4 Proz., eine leicht vergängliche Violettfärbung. Veratrin liefert bei der Vitalischen Reaktion einen gelben Rückstand, der durch alkoholische Kalilauge rotviolett bis orangerot gefärbt wird. Beim Erwärmen mit der Kalilauge tritt ein coniinartiger Geruch auf. Über das Verhalten des Pseudoaconitins siehe S. 1625.

Lösung 70 g Äther sowie nach kräftigem Umschütteln 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2) hinzu und läßt die Mischung hierauf unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man nach vollständiger Klärung 50 g der ätherischen Lösung (= 2 g angewendetes Extrakt) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert etwa $^2/_3$ des Äthers ab und bringt den erkalteten Rückstand in einen Scheidetrichter (I). Hierauf spült man das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm Äther nach, gießt auch diesen Äther in den Scheidetrichter und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach. Mit letzterer schüttelt man hierauf die vereinigten ätherischen Lösungen zwei Minuten lang kräftig, läßt dann nach erfolgter vollständiger Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal in derselben Weise mit je 5 ccm Chloroform. Zu den vereinigten, vollkommen klaren Chloroformauszügen fügt man alsdann 20 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther hinzu, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase. Hierauf schüttelt man das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je zwei Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach, verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser bis auf etwa 100 ccm und titriert, nach Zusatz von so viel Äther, daß dessen Schicht die Höhe von etwa 1 cm erreicht und 10 Tropfen Jodeosinlösung den Säureüberschuß mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück (s. S. 1588). 1 ccm der zur Sättigung der Alkaloide verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,002 89 g Atropin oder Hyoscyamin. Gutes *Extractum Belladonnae* enthält etwa 1,5 Proz., gutes *Extractum Hyoscyami* etwa 0,5 Proz. Alkaloide (Hyoscyamin bzw. Atropin).

Quantitative Bestimmung von Atropin und Hyoscyamin in den Belladonnablättern oder -wurzeln, sowie in den Hyoscyamusblättern. 20 g des fein gepulverten Untersuchungsmaterials übergießt man in einem Arzneiglase mit 120 g Äther, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 10 g Natronlauge von 7,5 Proz. und läßt das Gemisch unter häufigem kräftigen Umschütteln eine Stunde lang stehen. Nach vollständiger Klärung filtriert man 60 g der ätherischen Lösung (= 10 g des Untersuchungsmaterials) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert $^2/_3$ des Äthers ab und verfährt hierauf wie oben angegeben ist.

Gute Belladonnablätter enthalten wenigstens 0,3 Proz., gute Belladonnawurzeln wenigstens 0,35, gute Hyoscyamusblätter wenigstens 0,07 Proz. Alkaloide (Hyoscyamin bzw. Atropin).

Bei der Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der *Tinctura Belladonnae* ist in ähnlicher Weise wie bei der *Tinctura Strychni* (s. S. 1589), jedoch ohne Zusatz von 1 ccm verdünnter Schwefelsäure und unter Anwendung von Äther als Extrahierungsmittel, zu verfahren.

Salze des Atropins.

Das Atropin ist eine starke einsäurige Base, welche die Säuren neutralisiert. Die hierbei entstehenden Salze sind in Wasser und in Alkohol löslich, nicht dagegen in Äther. Die Salze des Atropins zeichnen sich meist nicht durch besondere Kristallisationsfähigkeit aus. Ihre wässerigen Lösungen erleiden bei längerer Aufbewahrung eine Zersetzung.

Atropinhydrochlorid: $C^{17}H^{23}NO^3$, HCl, bildet feine, weiße, nadelförmige Kristalle, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die Darstellung desselben entspricht der des Sulfates. Mit Platinchlorid vereinigt es sich zu wohl ausgebildeten, monoklinen Kristallen $(C^{17}H^{23}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4$, wenn die mit Platinchlorid versetzte Lösung (1 : 100) der freiwilligen Verdunstung überlassen wird. Mit Goldchlorid liefert es ein gelbes, nicht glänzendes, warzenförmiges, bei 135 bis 138° schmelzendes, in kochendem Wasser ölig erweichendes Doppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^3$, $HCl + AuCl^3$.

Atropinsulfat: $(C^{17}H^{23}NO^3)^2H^2SO^4 + H^2O$.

Molekulargewicht: 694 (*694,49 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{17}H^{23}NO^3$: 83,29; H^2SO^4: 14,11; H^2O: 2,60.)

Atropinum sulfuricum.

Darstellung. 1 Tl. reiner Schwefelsäure wird unter sorgfältiger Vermeidung der Erwärmung mit 10 Tln. absoluten Alkohols gemischt und mit zerriebenem, zuvor sorgfältig gereinigtem, kristallisiertem, bei 115 bis 115,5° schmelzendem Atropin (etwa 6 Tln.) genau neutralisiert. Die so erzielte klare Lösung wird alsdann in einem verschließbaren, geradwandigen Gefäße mit dem 4fachen Volumen wasserfreien Äthers überschichtet und an einem kühlen Orte der Kristallisation überlassen. In dem Maße, wie sich die beiden Flüssigkeitsschichten miteinander mischen, scheidet sich das Atropinsulfat kristallinisch ab. Der ausgeschiedene Kristallbrei ist schließlich zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Äther zu waschen und bei möglichst niedriger Temperatur zu trocknen. Die Darstellung des Atropinsulfats kann auch in der Weise bewirkt werden, daß man das zu neutralisierende Atropin in wasserfreiem Äther löst und diese Lösung bis zur Neutralisation tropfenweise mit einem Gemische von 1 Tl. reiner Schwefelsäure mit 10 Tln. absoluten Alkohols versetzt. Durch Lösen in absolutem Alkohol und Versetzen der heißen Lösung mit Aceton bis zur beginnenden Trübung kann das Atropinsulfat umkristallisiert werden.

Eigenschaften. Das Atropinsulfat bildet feine, rein weiße, undeutlich ausgebildete, meist zu mattweißen Konglomeraten vereinigte, nadelförmige Kriställchen oder ein rein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in etwa der gleichen Menge Wasser und absoluten Alkohols, sowie in der 3fachen Menge Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu einer neutral reagierenden Flüssigkeit löst. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es kaum löslich. Die Lösungen des Atropinsulfats besitzen einen bitteren, anhaltend kratzenden Geschmack. Bei der Aufbewahrung verliert das Atropinsulfat bereits einen Teil seines Kristallwassers; im Schwefelsäure-Exsikkator und bei 100° wird es vollständig entwässert. Im vollkommen wasserfreien Zustande schmilzt Atropinsulfat meist gegen 183°; Spuren von Feuchtigkeit erniedrigen jedoch den Schmelzpunkt beträchtlich. Auch die Art des Trocknens ist von Einfluß.

Anwendung. Das Atropinsulfat ist dasjenige Atropinpräparat, welches in der Augenheilkunde fast ausschließlich als Mydriatikum zur Anwendung gelangt.

Prüfung. Die verschiedenartige Wirkungsweise, welche besonders früher und zum Teil auch noch jetzt die im Handel befindlichen Atropinsulfate zeigen, ist im wesentlichen auf kleinere oder größere Beimengungen von Tropinsulfat, Apoatropinsulfat, Hyoscyaminsulfat und vielleicht von Sulfaten noch anderer, in der Belladonna enthaltener Basen zurückzuführen, welche sich bei ungenügender Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten freien Atropins dem Atropinsulfat beimengen. Das unter den Belladonna- und Daturabasen vorkommende Hyoscyamin, welches, soweit wie jetzt bekannt, mindestens sehr ähnlich, wenn nicht ebenso wie das Atropin wirkt, dürfte nur von geringem Einfluß auf die Wirkungsweise der käuflichen Atropinsulfate sein. Auch die Gefahr einer Verunreinigung des Atropinsulfats mit Apoatropinsulfat und anderen Sulfaten ist ausgeschlossen, sobald zur Darstellung des Atropinsulfats nur eine Base zur Anwendung gelangt, die durch wiederholte Umkristallisation zunächst in farblose, spießige, bei 115 bis 115,5^0 schmelzende Kristalle verwandelt ist.

Die Reinheit des Atropinsulfats ergibt sich zunächst durch das Äußere, die vollständige Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Bei 100^0 getrocknet verliere es höchstens 2,6 Proz. an Gewicht. Von 1 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure werde 0,05 g Atropinsulfat ohne Färbung gelöst; eine solche mache sich auch nicht bemerkbar, wenn man zu dieser Lösung 1 Tropfen Salpetersäure zufließen läßt. 10 ccm der wässerigen Lösung des Präparates (1 : 60) dürfen durch Zusatz von 4 ccm Ammoniakflüssigkeit sofort nicht getrübt werden: Apoatropin und andere fremde Basen. Ein beträchtlicher Gehalt an Hyoscyaminsulfat würde eine Linksdrehung bewirken. Reines Atropinsulfat ist in wässeriger Lösung optisch inaktiv.

Das aus der wässerigen Atropinsulfatlösung (1 : 25) auf Zusatz von Ammoniak allmählich in farblosen Nadeln ausgeschiedene Atropin schmelze nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen im Exsikkator bei 115 bis 115,5^0.

Versetzt man eine heiße, mit Salzsäure angesäuerte, wässerige Atropinsulfatlösung (1 : 50) mit Goldchloridlösung, so sollen sich beim Erkalten keine oder doch nur ganz vereinzelte glänzende Blättchen oder nadelförmige Kristalle von Hyoscyamingoldchlorid ausscheiden. Über die Eigenschaften des reinen Atropingoldchlorids s. S. 1654.

Atropinvalerianat: $C^{17}H^{23}NO^3, C^5H^{10}O^2 + \frac{1}{2}H^2O$. *Atropinum valerianicum.* Zur Darstellung dieses Salzes löst man 28 g reinen Atropins und 10 g vollkommen entwässerter, bei 175^0 siedender Valeriansäure in 20 ccm absoluten Alkohols, mischt alsdann die klare Flüssigkeit mit der 10fachen Menge wasserfreien Äthers, stellt hierauf die Mischung in einem gut verschlossenen, geradwandigen Gefäß einige Zeit an einen möglichst kühlen Ort und setzt sie schließlich einer Temperatur von 0^0 aus. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann zu sammeln, mit wenig wasserfreiem Äther abzuspülen und schließlich bei möglichst niedriger Temperatur an einem völlig trockenen Orte zu trocknen.

Das Atropinvalerianat bildet leicht zersetzbare, farblose, hygroskopische, feine Kristalle oder leichte, weiße, kristallinische Krusten, welche schwach nach Valeriansäure riechen. In Wasser und in Alkohol löst es sich in jedem Mengenverhältnis zu einer schwach alkalisch reagierenden Flüssigkeit. In absolutem Äther ist es unlöslich. Es erweicht schon etwas über 20^0 und schmilzt bei 42^0 zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten nicht wieder kristallinisch erstarrt. Das Atropinvalerianat hat zeitweilig eine beschränkte Anwendung in der Augenheilkunde gefunden.

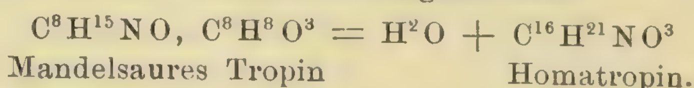
Atropinsalicylat: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, $C^{7}H^{6}O^{3}$, bereitet durch Neutralisation einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure mit Atropin, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser nicht gerade leicht lösliches Pulver.

Homatropin: $C^{16}H^{21}NO^{3}$.

Syn.: *Homatropinum*, Oxytoluyltropeïn.

Von den zahlreichen, von Ladenburg dargestellten Tropeïnen (siehe S. 1651) hat nur das Oxytoluyltropeïn oder Homatropin eine arzneiliche Anwendung gefunden. Dasselbe besitzt eine ebenso stark pupillenerweiternde Wirkung wie das Atropin, dieselbe geht jedoch bereits nach 12 bis 24 Stunden vorüber, wogegen die des Atropins etwa acht Tage anhält.

Zur Darstellung des Homatropins wird das Atropinsalz der Mandelsäure (s. S. 1187) mehrere Tage lang auf dem Wasserbade mit verdünnter Salzsäure erhitzt, alsdann die klare Lösung durch Kaliumcarbonat gefällt und das ausgeschiedene Öl mit Chloroform ausgeschüttelt:



$$C^{8}H^{15}NO, C^{8}H^{8}O^{3} = H^{2}O + C^{16}H^{21}NO^{3}$$

Mandelsaures Tropin — Homatropin.

Zur weiteren Reinigung führt man das nach dem Abdestillieren des Chloroforms zurückbleibende Öl durch Neutralisation mit verdünnter Bromwasserstoffsäure in das Hydrobromid über und kristallisiert dasselbe aus Wasser oder Alkohol um. Aus der wässerigen Lösung des gereinigten Hydrobromids kann das freie Homatropin durch Zusatz von überschüssigem Kaliumcarbonat und Ausschütteln der Flüssigkeit mit Chloroform leicht wieder abgeschieden werden. Nach dem Trocknen der Chloroformlösung mittels frisch geglühten Kaliumcarbonats und Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt das Homatropin als ein Öl, welches nur schwierig in Kristalle verwandelt werden kann. Letztere bilden farblose, bei 93,5 bis 98,5° schmelzende, hygroskopische Prismen. Das Homatropin und seine Salze liefern die Vitalische Reaktion (s. S. 1652) nicht; es tritt hierbei keine violette, sondern nur eine rotgelbe Färbung ein. Das Homatropin ist optisch inaktiv, jedoch läßt es sich in optisch aktiver Form erhalten, wenn zu seiner Darstellung rechts- bzw. linksmandelsaures Tropin verwendet wird.

Das Homatropinhydrobromid: $C^{16}H^{21}NO^{3}$, HBr, läßt sich leicht kristallinisch erhalten, so daß es direkt aus der rohen Base dargestellt werden kann. Aus Wasser umkristallisiert, bildet es farblose, zu Warzen vereinigte, in Wasser leicht, in Alkohol schwerer lösliche Kristallgruppen.

Die Reinheit des Homatropinhydrobromids ergibt sich durch das Äußere, die Flüchtigkeit, sowie die klare, farblose und neutrale Löslichkeit in Wasser. Kalilauge ruft in der wässerigen Lösung des Homatropinhydrobromids eine weiße Ausscheidung hervor, die sich jedoch in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst; Gerbsäurelösung bewirke in der wässerigen Lösung (1 : 20) keine Trübung, ebensowenig Platinchloridlösung, nach vorherigem Zusatze von Salzsäure. Das Homatropinhydrobromid verliere beim Trocknen im Exsikkator kaum an Gewicht. Es schmelze gegen 214° und sei vollständig flüchtig.

Auch das Homatropinhydrochlorid kann nach längerem Stehen aus sehr konzentrierter Lösung kristallisiert erhalten werden. Das Golddoppelsalz: $C^{16}H^{21}NO^{3}, HCl + AuCl^{3}$, scheidet sich meist ölig ab, erstarrt aber bald kristallinisch und läßt sich dann aus heißem Wasser umkristallisieren.

Das Homatropinsulfat: $(C^{16}H^{21}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4}$, wird entsprechend dem Atropinsulfat dargestellt. Es bildet seidenglänzende Nadeln, welche aus

Wasser umkristallisiert werden können. Homatropinmethylbromid: $C^{16}H^{21}NO^3, CH^3Br$, schmilzt bei 180°.

Hyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^3$.

Syn.: Links-Hyoscyamin.

Das Hyoscyamin ist im Jahre 1833 von Geiger und Hesse entdeckt und später besonders von Reichard und Höhn, sowie von Ladenburg, E. Schmidt, Will, Bredig, Gadamer u. a. näher untersucht worden.

Das Hyoscyamin findet sich neben Scopolamin (s. dort), sowie dem mit ihm isomeren Pseudohyoscyamin und vielleicht auch neben Atropin in den Samen und den Blättern (bis 0,3 Proz.) von *Hyoscyamus niger* und *H. muticus* (bis 1,3 Proz.), sowie in der Wurzel von *Scopolia atropoides*, *Sc. carniolica* und *Sc. japonica*. Es kommt ferner vor in den Blättern (nur in gewissen Sorten) der *Duboisia myoporoides* (Duboisin), in der Belladonnawurzel, in der Mandragorawurzel (0,36 Proz.), in dem Stechapfelsamen, in Stechapfelblättern (bis 0,4 Proz.), in der Wurzel von *Scopolia Hlardnackiana* sowie in dem Kraute von *Anisodus luridus*. Auch in *Lactuca sativa* und *L. virosa* sollen nach Dymond zur Zeit der Blüte kleine Mengen von Hyoscyamin vorkommen, was jedoch von Breithwaite und Stevenson in Abrede gestellt wird.

Künstlich wird das Hyoscyamin erhalten durch längeres Erwärmen von linkstropasaurem Tropin mit Salzsäure von 5 Proz. (s. S. 1645) (Ladenburg, Gadamer und Amenomiya), sowie beim Kristallisieren von rechtscamphersulfosaurem Atropin aus Essigäther, wobei sich zunächst das Salz des Links-Hyoscyamins ausscheidet, während das leichter lösliche des Rechts-Hyoscyamins in der Mutterlauge bleibt (Barrowcliff, Tutin).

Die Darstellung des Hyoscyamins geschieht aus dem Bilsenkrautsamen in einer ähnlichen Weise, wie die des Atropins aus der Belladonnawurzel (s. S. 1645). Da das Hyoscyamin durch Kaliumcarbonat nicht vollständig ausgefällt wird, so ist zur vollständigen Gewinnung desselben die alkalische Mutterlauge wiederholt mit Äther oder Chloroform auszuschütteln (s. S. 1647).

Zur Reinigung des Hyoscyamins kann die geringe Löslichkeit seines Sulfats in Aceton Verwendung finden, indem man das Rohalkaloid in absolutem Alkohol löst, die Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert und dann mit Aceton versetzt.

Das Hyoscyamin kristallisiert in farblosen, lockeren, seidenglänzenden, bei 108,5° schmelzenden, alkalisch reagierenden (Phenolphtaleïn rötenden) Nadeln oder kompakten, säulenförmigen Prismen. Sein Kristallisationsvermögen ist etwas geringer als das des Atropins. In Wasser und verdünntem Alkohol ist es löslicher als jenes, es verbleibt daher bei der Atropindarstellung aus Belladonna und Datura in den Mutterlaugen. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich bisweilen als Gallerte ab. In Äther und Chloroform ist das Hyoscyamin leicht löslich. Die Lösungen des Hyoscyamins drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links: $[\alpha]_D = -23,07°$. Gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien, sowie gegen heiße, konzentrierte Schwefelsäure und Wasser, gegen rauchende Salpetersäure und alkoholische Kalilauge (Vitalische Reaktion) und gegen alkoholische Quecksilberchloridlösung (siehe Atropin) verhält sich das Hyoscyamin im wesentlichen ebenso wie das Atropin. Auch in der Wirkungsweise als Mydriatikum unterscheidet es sich qualitativ nicht wesentlich davon. Durch Erhitzen mit Salzsäure sowie beim Kochen mit Barytwasser wird das Hyoscyamin ebenso wie das Atropin in Tropin (früher Hyoscin genannt) und in Tropasäure (Hyoscinsäure) bzw. Atropa-

säure gespalten. Die Salze des Hyoscyamins sind kristallisierbar. Das Hyoscyaminsulfat: $(C^{17}H^{23}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4} + 2H^{2}O$, kristallisiert aus Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton in farblosen, in Aceton schwer löslichen, bei 206° schmelzenden Nadeln; das Hyoscyaminhydrobromid: $C^{17}H^{23}NO^{3}, HBr$, kristallisiert beim Verdunsten der wässerigen Lösung in derben Kristallen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^{3}, HCl)^{2} + PtCl^{4}$, kristallisiert in Formen des triklinen Systems. Versetzt man die konzentrierte Lösung des salzsauren Hyoscyamins mit Goldchlorid, so scheidet sich zunächst ein Niederschlag aus, der sehr bald kristallinisch wird. Durch Umkristallisieren aus heißem, Salzsäure enthaltendem Wasser läßt sich derselbe leicht in goldgelbe, stark glänzende, bei 160 bis 162° schmelzende Blätter: $C^{17}H^{23}NO^{3}, HCl + AuCl^{3}$, verwandeln, die in kochendem Wasser nicht schmelzen und deren Lösung weder beim Kochen noch am Lichte reduziert wird. Hyoscyaminmethylbromid: $C^{17}H^{23}NO^{3}.CH^{3}Br$, schmilzt bei 211°.

Rechts-Hyoscyamin gleicht in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen dem naturellen Links-Hyoscyamin. Nach Cushey wirkt jedoch das Rechts-Hyoscyamin nur $^{1}/_{12}$, nach Laidlaw sogar nur $^{1}/_{100}$ so stark als das naturelle Links-Hyoscyamin auf die Pupille und auf die Sekretion der Drüsen. Andererseits wirkt Atropin stärker auf das Rückenmark der Kaltblüter und auf das Gehirn als Hyoscyamin.

Über die Umwandlung von Hyoscyamin in Atropin (s. S. 1645).

Pseudohyoscyamin: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, findet sich nach E. Merck neben Hyoscyamin und Scopolamin in den Blättern von *Duboisia myoporoïdes*, sowie nach O. Hesse zu 0,01 Proz. in der Mandragorawurzel (s. S. 1661). Zur Darstellung desselben wird das durch Kristallisation möglichst von Hyoscyamin und Scopolamin befreite Rohalkaloid in Chloroform gelöst und dieser Lösung viel Äther zugesetzt. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich dann allmählich das Pseudohyoscyamin in kleinen, etwas gelb gefärbten, bei 133 bis 134° schmelzenden Nadeln ab, welche schwer löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform sind. Diese Lösungen sind linksdrehend. Das Golddoppelsalz: $C^{17}H^{23}NO^{3}, HCl + AuCl^{3}$, bildet glänzende, gelbe Blättchen, die bei 176° schmelzen und sich in heißem Wasser leicht lösen. Das Platindoppelsalz: $(C^{17}H^{23}NO^{3}, HCl)^{2}PtCl^{4} + 2H^{2}O$, kristallisiert in federartig gruppierten, in Wasser schwer löslichen Nadeln. Durch Kochen mit Barytwasser wird das Pseudohyoscyamin in Atropasäure (s. S. 1214) und in eine mit dem Tropin: $C^{8}H^{15}NO$, isomere Base gespalten.

Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^{4} + H^{2}O$.

(Links-Scopolamin.)

Die Mutterlaugen, welche bei der Darstellung des Hyoscyamins aus Bilsenkrautsamen und aus Stechapfelsamen resultieren, enthalten eine schwer kristallisierbare, in Beziehung zum Atropin und Hyoscyamin stehende Base, das Scopolamin[1]). Das Scopolamin findet sich in beträchtlicher Menge in *Datura Metel* und auch in gewissen Sorten von Duboisiablättern, sowie in kleinerer Menge, neben inaktivem Scopolamin, in der Wurzel von *Scopolia japonica*. *Sc. carniolica* und *Sc. atropoides*. Auch die Wurzel von

---

[1]) Die von Ladenburg mit dem Namen Hyoscin bezeichnete, mit dem Atropin und Hyoscyamin isomere Base: $C^{17}H^{23}NO^{3}$, konnte bisher weder aus Hyoscyamussamen noch aus Scopoliawurzel isoliert werden. Ob daher ein derartiges Alkaloid wirklich existiert, ist zweifelhaft.

Atropa Belladonna scheint sehr geringe Mengen von Scopolamin zu enthalten (E. Schmidt). Zur Isolierung dieses Alkaloids führt man jene Mutterlaugen durch Sättigung mit Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure in Hydrobromide, bezüglich Hydrojodide über und reinigt die bei längerem Stehen, namentlich nach Zusatz von absolutem Alkohol, sich allmählich ausscheidenden Kristalle durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol. Aus diesen Salzen kann dann die freie Base, wie unten angegeben ist, gewonnen werden. Das Scopolamin kann aus jenen Mutterlaugen auch durch Ansäuern derselben mit Salzsäure und fraktioniertes Fällen der zuvor mit Wasser verdünnten Lösungen mit Goldchlorid gewonnen werden. Hierbei wird zunächst nur das sehr schwer lösliche Scopolamingoldchlorid abgeschieden. Durch wiederholte Umkristallisation aus heißem Wasser gelingt es auch, aus den weiteren Fällungen das schwerer lösliche, in gut ausgebildeten, glänzenden, breiten, gelben Prismen (Schmelzp. 210 bis 214°) kristallisierende Scopolamingoldchlorid: $C^{17}H^{21}NO^4, HCl + AuCl^3$, von dem beigemengten, leichter löslichen, in den Mutterlaugen verbleibenden Hyoscyamin- und Atropingoldchlorid zu trennen. Nach dem Zerlegen des Scopolamingoldchlorids mit Schwefelwasserstoff, Versetzen der konzentrierten Lösung des dabei resultierenden Hydrochlorids mit Kaliumcarbonat, Ausschütteln der Mischung mit Chloroform und Abdestillieren des letzteren Lösungsmittels verbleibt das Scopolamin als ein zäher, schwer kristallisierender Sirup. Durch Kristallisation aus Äther läßt sich das Scopolamin auch in kompakte, farblose, bei 59° schmelzende Kristalle verwandeln. Die qualitativen Reaktionen des Scopolamins: Verhalten gegen heiße, konzentrierte Schwefelsäure und Wasser und gegen die Vitalische Reaktion (s. Atropin), sind denen des Hyoscyamins und Atropins sehr ähnlich. Auch die mydriatische Wirkung des Scopolamins ist mindestens ebenso stark wie die des Atropins.

Wird das kristallisierte Scopolamin über Schwefelsäure aufbewahrt, so verwandelt es sich, unter Abgabe von Wasser, in eine amorphe, farblose, durchsichtige Masse. Das Scopolamin ist in Wasser leichter löslich als Atropin; von Alkohol, Äther, Chloroform und verdünnten Säuren wird es leicht gelöst. Die alkoholische Lösung ist stark linksdrehend. Wird dieselbe bei niedriger Temperatur mit etwas Natronlauge versetzt, so geht das Scopolamin in eine optisch inaktive, damit isomere Base über: inaktives Scopolamin. Letzteres scheint zu dem naturellen, stark linksdrehenden Scopolamin in einer ähnlichen Beziehung zu stehen, wie das Hyoscyamin zum Atropin.

Das inaktive Scopolamin: $C^{17}H^{21}NO^4 + H^2O$, welches auch präexistierend in der Scopoliawurzel vorkommt, bildet farblose, durchsichtige, monokline Kristalle, welche bei 56° schmelzen. In dem chemischen Verhalten stimmt das inaktive Scopolamin mit dem optisch aktiven im wesentlichen überein. Das Hydrobromid desselben: $C^{17}H^{21}NO^4, HBr$, bildet monokline, nur 2 Proz. Kristallwasser enthaltende Kristalle, welche entwässert bei 180° schmelzen.

Wird das Scopolamin längere Zeit mit Barytwasser gekocht, so wird es in Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$ (s. S. 1214), gespalten (E. Schmidt):

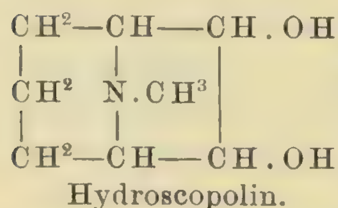


$$C^{17}H^{21}NO^4 = C^8H^{13}NO^2 + C^9H^8O^2.$$

Das Scopolin: $C^8H^{13}NO^2$, bildet farblose, nadelförmige, bei 110° schmelzende Kristalle, welche unzersetzt flüchtig sind (Siedep. 241 bis 243°). Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Petroleumäther. Das Scopolin ist optisch inaktiv; dasselbe wirkt nicht mydriatisch.

Sein Golddoppelsalz: $C^8H^{13}NO^2$, HCl + $AuCl^3$, bildet federbartartig gruppierte, bei 223 bis 225° schmelzende, gelbe Kriställchen; sein Platindoppelsalz: $(C^8H^{13}NO^2, HCl)^2PtCl^4 + H^2O$, rotbraune, bei 228 bis 230° schmelzende monokline Kristalle.

Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydieren das Scopolin zu Methylamin: $NH^2.CH^3$, Pyridinmethylsulfat: $C^5H^5N.CH^3.HSO^4$ und Scopoligenin. Kaliumpermanganat führt das Scopolin, durch Umwandlung der Gruppe $N.CH^3$ in NH, in Scopoligenin: $C^7H^{11}NO^2$, über, eine sekundäre, in farblosen, sublimierbaren, bei 205,5° schmelzenden Nadeln kristallisierende Base, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther und Petroleumäther ist. Durch Einwirkung von Jodmethyl geht das Scopoligenin wieder in Scopolin über. Durch Destillation von Methylscopolinmethyljodid: $C^8H^{12}(CH^3)NO^2 . CH^3J$, welches entsprechend dem Methyltropinmethyljodid (s. S. 1651) darzustellen ist, mit Kalihydrat wird Trimethylamin und eine wenig beständige Verbindung $C^7H^8O^2$ gebildet. Wird das Scopolin mit organischen Säureanhydriden erhitzt, so entstehen ätherartige, den Tropeïnen (s. S. 1651) entsprechende Verbindungen „Scopoleïne" (W. Luboldt). Wird Scopolin mit Bromwasserstoffsäure, die bei 0° gesättigt ist, sechs Stunden lang auf 130° erhitzt, so geht es in bromwasserstoffsaures Hydroscopolinbromid: $C^8H^{14}BrNO^2$, HBr, über; säulen- oder tafelförmige, bei 202° schmelzende Kristalle. Durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure wird letztere Verbindung in Hydroscopolin: $C^8H^{15}NO^2$, bzw. $C^8H^{13}N(OH)^2$, verwandelt, dessen Golddoppelsalz in langen, glänzenden, bei 200 bis 201° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure liefert das Hydroscopolin eine Methyl-Piperidindicarbonsäure: $C^5H^8N . CH^3(CO.OH)^2 + H^2O$, die tafelförmige, wasserhelle, bei 214 bis 216° schmelzende Kristalle bildet. Das Hydroscopolin dürfte durch beistehende Formel zum Ausdruck kommen (E. Schmidt).



Hydroscopolin.

Das Scopolaminsulfat: $(C^{17}H^{21}NO^4)^2H^2SO^4$, und das Scopolaminhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl + $2H^2O$, bilden farblose, nadelförmige, in Wasser leicht lösliche Kristalle. Das Scopolaminhydrojodid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HJ, scheidet sich aus Wasser in kompakten, prismatischen Kristallen aus, die mäßig leicht in Wasser löslich sind.

Scopolaminhydrobromid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HBr + $3H^2O$ [1]).

Molekulargewicht: 438 (*438,15 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{17}H^{21}NO^4$: 69,19; HBr: 18,49; H^2O: 12,32.)

Scopolaminum hydrobromicum.

Dieses, durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnete Salz wird durch Sättigung von Scopolamin mit wässeriger Bromwasserstoffsäure und langsames Verdunsten dieser Lösung leicht erhalten. Dasselbe bildet große, farblose, glasglänzende, tafelförmig ausgebildete, rhombische Kristalle, welche sich leicht in Wasser zu einer sehr schwach sauer reagierenden, bitter und zugleich kratzend schmeckenden Flüssigkeit lösen. In Alkohol ist das Scopolaminhydrobromid schwerer löslich. Diese Lösungen sind linksdrehend; für wasserfreies Salz beträgt in wässeriger, 6,5proz. Lösung bei 15,8° $[\alpha]_D = -25°, 45'$. Es kommen jedoch im Handel auch Scopolaminhydrobromide

---

[1]) Irrtümlicherweise auch als Hyoscinhydrobromid bezeichnet.

von schwächerem Drehungsvermögen vor. Letztere, aus Scopoliawurzel dargestellten Hydrobromide bestehen aus einem isomorphen Gemisch von Links-Scopolamin- und inaktivem Scopolaminhydrobromid. In der physiologischen Wirkung unterscheiden sich diese Präparate insofern von dem reinen Links-Scopolaminhydrobromid, als dieselben etwas schwächer wirken als letzteres. Über Schwefelsäure und bei 100° verliert das normaldrehende Salz sein Kristallwasser vollständig; die schwach drehenden Scopolaminhydrobromide geben über Schwefelsäure auch bisweilen, jedoch nicht alles, Kristallwasser ab. Das über Schwefelsäure und nötigenfalls dann noch bei 100° entwässerte, normaldrehende Salz sintert bei 182° zusammen, um gegen 190°, unter Zersetzung, vollständig zu schmelzen. Die schwach drehenden Scopolaminhydrobromide schmelzen im entwässerten Zustande schon bei 180 bis 181°.

Prüfung. Die Reinheit des Scopolaminhydrobromids ergibt sich zunächst durch die Farblosigkeit, die gute Kristallausbildung, die Flüchtigkeit und die leichte Löslichkeit in Wasser mit sehr schwach saurer Reaktion. Das Drehungsvermögen einer 5proz., wässerigen Lösung betrage, auf wasserfreies Salz berechnet, bei 15° $[\alpha]_D = -24{,}45^0$.

Werden 5 ccm der wässerigen Scopolaminhydrobromidlösung (1 : 100) mit einem Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, so verschwinde die Rotfärbung innerhalb 5 Minuten nicht: Apoatropin.

Natronlauge ruft in der wässerigen Lösung (1 : 20) vorübergehend eine weiße Trübung hervor, die auf weiteren Zusatz wieder verschwindet. Ammoniak trübe die 1 : 20 bereitete wässerige Lösung nicht. Beim Trocknen über Schwefelsäure verliert das Salz nahezu 12,3 Proz. an Gewicht.

Das in der Augenheilkunde ebenfalls angewendete, in den Blättern der australischen Solanee *Duboisia myoporoides* neben amorphen Basen enthaltene Duboisin ist im reinen Zustande, je nach der Sorte der Blätter, die zur Darstellung desselben diente, identisch mit Hyoscyamin oder mit Scopolamin.

Mandragorin: $C^{15}H^{19}NO^2$, findet sich neben Hyoscyamin (0,36 Proz.), Pseudohyoscyamin (0,01 Proz.) und Scopolamin in sehr geringen Mengen in der Mandragorawurzel, der Wurzel von *Mandragora officinalis*, Miller (O. Hesse). Das Mandragorin ist bisher im kristallisierten Zustande nicht bekannt. Sein kristallinisches Golddoppelsalz schmilzt bei 124 bis 126°. Beim 10stündigen Erwärmen mit Barytwasser auf 60° wird das Mandragorin in Atropasäure: $C^9H^8O^2$, und eine Base der Formel $C^6H^{13}NO$ gespalten.

Belladonnin: $C^{17}H^{21}NO^2$ (amorphes Apoatropin), findet sich als Umwandlungsprodukt des Atropins, Hyoscyamins und Apoatropins in den letzten Mutterlaugen von der Atropin- und Atropinsulfatdarstellung. Das Belladonnin entsteht wenn salzsaures Apoatropin, mit etwas Salzsäure befeuchtet, dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, sowie beim Kochen von Apoatropin mit verdünntem Barytwasser, verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure. Das Belladonnin bildet eine farblose, firnisartige Masse, deren Salze nicht kristallisieren. Ob das Belladonnin eine einheitliche Base ist, ist zweifelhaft. Beim anhaltenden Kochen mit gesättigtem Barytwasser zerfällt es in Tropin: $C^8H^{15}NO$, und Atropasäure: $C^9H^8O^2$.

Das „käufliche Belladonnin“ scheint ein Gemisch von nicht kristallisierenden Basen der Belladonna mit dem eigentlichen Belladonnin und wechselnden Mengen von Tropin, Apoatropin, Atropin und vielleicht auch Hyoscyamin zu sein.

Solanin [1]).

Das Solanin ist i. J. 1821 von Desfosses in den Beeren von *Solanum nigrum* entdeckt und später von Zwenger und Kindt, sowie von Hilger, Merkens und Martin, von Firbas, Cazeneuve und Breteau, Wittmann u. a. näher untersucht worden.

Das Solanin findet sich, bisweilen neben Solanidin, in den Knollen, den Blättern, den Früchten und besonders in den während der Frühlingsmonate hervorschießenden Keimen der Kartoffel (*Solanum tuberosum*) — Baupp, Wackenroder, Otto. Vollständig reife, gesunde Kartoffeln enthalten nur sehr wenig Solanin, und zwar besonders in den peripheren Schichten, sodaß die vor dem Kochen geschälten Kartoffeln fast frei, nach dem Kochen ganz frei von Solanin sind (s. unten). Das Solanin kommt ferner vor in den verschiedenen Teilen des *Solanum Dulcamara*, des *S. lycopersicum* und des *S. sodomeum*, in den Früchten von *Solanum mammosum*, *S. verbascifolium*, *S. nigrum* und anderen Solanumarten (Desfosses, Peschier, Pelletier, Kennedy, Payen, Chevallier, Missaghi u. a.). Ob die Wurzel von *Scopolia atropoides* und *Sc. japonica* Solanin enthält, ist zweifelhaft. Ebenso ist es noch unentschieden, ob die als Solanin bezeichneten Stoffe verschiedenen Ursprunges identisch sind. Nach Colombano ist das Solanin aus *Solanum tuberosum* ($C^{32}H^{55}NO^{11}$?) verschieden von dem aus *S. sodomeum* ($C^{54}H^{94}N^{2}O^{18}$?).

Zur Darstellung des Solanins extrahiert man frische, nicht zu lange, zuvor zerkleinerte Kartoffelkeime bei mäßiger Wärme mit Essigsäure oder Weinsäure enthaltendem Wasser, preßt die Masse aus, filtriert den durch Absetzenlassen geklärten Abzug und versetzt ihn alsdann mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion. Nach 24stündigem Stehen sammelt man den ausgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser, preßt ihn aus und kocht ihn endlich wiederholt mit Alkohol von 90 bis 91 Proz. aus. Das aus dem Filtrat auskristallisierte Solanin ist durch wiederholte Umkristallisation aus kochendem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz einer geringen Menge reiner Tierkohle, zu reinigen.

Das Solanin bildet feine, weiße, glänzende, bitter schmeckende, schwach alkalisch reagierende Nadeln, welche bei 247° schmelzen. In Wasser ist das Solanin fast unlöslich, auch in kaltem Alkohol ist es nur wenig löslich; reichlicher wird es von heißem Alkohol gelöst. Äther und Benzol lösen nur sehr geringe Mengen davon auf. Die heiß gesättigten Lösungen des Solanins in Alkohol oder Amylalkohol gelatinieren beim Erkalten. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Solanin orangefarben auf, eine Färbung, die bei längerem Stehen oder bei gelindem Erwärmen in Braunrot übergeht. Erdmannsches Reagens löst es mit rötlichgelber, allmählich in Schmutzigrot und endlich in Violett übergehender Farbe. Froehdes Reagens färbt sich mit Solanin zunächst gelbrot, dann vorübergehend kirschrot und endlich rotbraun. Fügt man zu der Lösung des Solanins in konzentrierter Schwefelsäure tropfenweise Bromwasser (etwa ein gleiches Volumen) zu, so tritt eine rote Streifung in der Flüssigkeit auf. Schichtet man die alkoholische Lösung des Solanins mit konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt sich an der Berührungsfläche eine rote Zone. Auch beim Anfeuchten mit einem Gemische

---

[1]) Die Formel des Solanins ist bei der hohen Molekulargröße dieses Glycoalkaloids bisher noch nicht sicher bekannt: $C^{42}H^{75}NO^{15}$ oder $C^{52}H^{97}NO^{18}$ nach Hilger; $C^{43}H^{69}NO^{16}$ nach Zwenger; $C^{52}H^{93}NO^{18}$ nach Firbas; $C^{28}H^{47}NO^{10} + 2H^{2}O$ nach Cazeneuve und Breteau. Das Solanin scheint rund 61 Proz. C, 9 Proz. H, 1,4 Proz. N und 28,6 Proz. O zu enthalten.

aus 9 Vol. absolutem Alkohol und 6 Vol. reiner Schwefelsäure zeigt das Solanin eine Rotfärbung.

Löst man Solanin in einigen Tropfen Selenschwefelsäure (0,3 g selensaures Natrium, 8 ccm Wasser, 6 ccm konzentrierte Schwefelsäure) und erwärmt gelinde, so tritt bei darauf folgendem, ruhigem Stehen eine schön himbeerrote Färbung ein (nach Wothtschall noch bei 0,00003 g Solanin). Die gleiche Reaktion tritt auch ein, wenn an Stelle von selensaurem Natrium Tellursäure angewendet wird (Bauer). Solanidin verhält sich ebenso. Vanadinschwefelsäure (1 Tl. vanadinsaures Ammonium in 1000 Tln. konzentrierter Schwefelsäure) löst Solanin und Solanidin zunächst orangefarben, dann rot und schließlich blauviolett.

In einer mit Hilfe von wenig Salzsäure bereiteten Solaninlösung (1 : 100) rufen Wismutjodid-Jodkalium-, Quecksilberjodid-Jodkalium-, Phosphowolframsäure- und Phosphomolybdänsäurelösung Fällungen hervor, nicht dagegen Goldchloridlösung. In einer Solaninlösung (1 : 1000) bewirken auch erstere Reagenzien nur noch sehr schwache Trübungen.

Gegen Kalilauge ist das Solanin sehr beständig. Dasselbe ist nur eine sehr schwache Base; seine Lösungen zeigen daher nur sehr schwach alkalische Reaktion. Es löst sich leicht in Säuren auf und liefert damit gummiartige, nicht kristallisierende, in Wasser und in Alkohol lösliche Salze. Aus alkoholischer Lösung werden dieselben durch Äther gefällt. Die Lösungen der Solaninsalze sind linksdrehend.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure spalten das Solanin langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen in Galactose, Isodulcit (Votoček, Wittmann) und Solanidin. Ob hierbei auch Traubenzucker entsteht, ist zweifelhaft. Auch über die Formel des Solanidins lassen sich sichere Angaben nicht machen: $C^{26}H^{41}NO^{2}$ oder $C^{39}H^{61}NO^{2}$ nach Hilger; $C^{41}H^{71}NO^{2}$ nach Davis; $C^{40}H^{61}NO^{2}$ nach Firbas. Das Solanidin scheint rund 81,4 Proz. C, 10,7 Proz. H, 2,4 Proz. N und 5,5 Proz. O zu enthalten. Nach seinen Spaltungsprodukten wird das Solanin als ein „Glycoalkaloid“ bezeichnet. Dasselbe zeigt jedoch auch eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Saponin, indem es mit Cholesterin eine Verbindung eingeht (s. Saponin).

Das salzsaure bzw. schwefelsaure Solanidin scheidet sich bei der Spaltung des Solanins als schwer lösliches Kristallpulver ab. Das aus diesen Salzen durch Ammoniak frei gemachte und aus Äther umkristallisierte Solanidin bildet feine, farblose, seidenglänzende, bei 204° bis 205° schmelzende Nadeln, welche schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Äther löslich sind. Das Solanidin ist eine stärkere Base als das Solanin. Mit Säuren liefert es meist kristallisierbare, in Wasser schwer lösliche Salze. Bei längerer Berührung mit starker Salzsäure wird das Solanidin (auch das Solanin) in amorphes, hellgelbes Solanicin: $C^{50}H^{78}NO^{2}$ (?), und in ein in seinen Eigenschaften modifiziertes Solanin verwandelt.

Sowohl das Solanin als auch das Solanidin wirken als Gifte.

Bei dem Nachweise des Solanins in toxikologischen Fällen ist die Anwendung starker Mineralsäuren möglichst zu vermeiden. Von Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther wird es weder aus saurer noch aus alkalischer Lösung aufgenommen; heißer Amylalkohol entzieht es sowohl der sauren als auch der alkalischen Lösung. Es zeigt das Solanin in dem Verhalten gegen Lösungsmittel eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Morphin, von dem es sich jedoch sowohl in dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien, als auch in seinen Spezialreaktionen (s. dort) wesentlich unterscheidet.

Zur Abscheidung des Solanins extrahiert man am geeignetsten das Untersuchungsobjekt mit weinsäurehaltigem Wasser, dampft den filtrierten Auszug nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Alkohol aus und filtriert heiß ab. Ist die Menge des vorhandenen Alkaloids keine zu geringe, so gelatiniert der alkoholische Auszug beim Erkalten oder es scheiden sich allmählich nadelförmige Kristalle aus.

Mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien liefert das Solanin nur in mäßig verdünnten Lösungen deutliche Fällungen (s. oben). Wird es jedoch durch Kochen mit Salzsäure zuvor in Solanidin verwandelt, so bewirkt die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagenzien charakteristische Fällungen. Wismutjodid - Jodkalium -, Quecksilberjodid - Jodkalium -, Phosphowolframsäure-, Phosphomolybdänsäure - und Goldchloridlösung bewirken z. B. noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 flockige Ausscheidungen. Das Solanidinhydrochlorid scheidet sich ebenfalls noch bei einer Verdünnung von 1 : 1000 allmählich kristallinisch aus. Über das Verhalten gegen Schwefelsäure usw. s. oben.

Um das Solanin in den Kartoffeln quantitativ zu bestimmen, verfährt man nach O. Schmiedeberg und G. Meyer in folgender Weise: 500 g Kartoffeln werden mit Hilfe eines Reibeisens zu Brei zerkleinert und das Reibeisen hierauf mit destilliertem Wasser nachgewaschen. Die flüssigen Bestandteile des Breies werden dann von den festen durch Abpressen getrennt, die Preßflüssigkeit nach dem Absetzen von der Stärke abgegossen, letztere noch einmal mit Wasser dekantiert und die vereinigten Flüssigkeiten nach Neutralisation mit Ammoniak zur Extraktkonsistenz eingedampft (*E*). Inzwischen wird der Preßrückstand zweimal mit der mehrfachen Menge heißen Alkohols gut gemischt und letzterer nach mehrstündigem Stehen jedesmal vollständig abgepreßt. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden filtriert und die zurückgebliebene Stärke mit Alkohol gut ausgewaschen. Der Verdampfungsrückstand der Preßflüssigkeit (*E*) wird nun mit dem alkoholischen Filtrate heiß ausgezogen, die erzielte Lösung abfiltriert und das Ungelöste mit heißem Alkohol nachgewaschen.

Aus dem so gewonnenen alkoholischen Filtrate kristallisiert meistens nach halbstündigem Stehen etwas Asparagin aus, von welchem die überstehende Flüssigkeit getrennt wird. Diese wird sodann auf dem Dampfbade zur Extraktkonsistenz eingedampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, abfiltriert und der Rückstand nachgewaschen. Die so erhaltene, vollkommen klare Flüssigkeit wird leicht erwärmt, mit Ammoniak übersättigt und einen Tag beiseite gestellt. Das Solanin scheidet sich dann in kleinen Kristallen ab, welche nach dem Abfiltrieren durch ein gewogenes Filter, Abwaschen mit Wasser und Äther, und hierauf folgendem Trocknen bei 100° direkt zur Wägung gelangen können.

Schmiedeberg und Meyer fanden im Januar und Februar in 1 kg Speisekartoffeln, geschält: 0,024 g, ungeschält: 0,044 g Solanin. Kartoffelkeime von 1 cm Länge enthielten 0,5 Proz., Kartoffelschalen 0,071 Proz. Solanin. Schnell fand in den weißen Teilen geschälter Kartoffeln pro Kilogramm 0,04 g, in den grauen Teilen bis 0,096 g Solanin. Nach R. Weil ist die Solaninbildung auf die Lebenstätigkeit von *Bacterium solaniferum* zurückzuführen.

Solaneïn: $C^{52}H^{83}NO^{13}$ (?), nennt Firbas ein amorphes, in den Kartoffelkeimen vorkommendes Alkaloid.

Dulcamarin: $C^{63}H^{100}N^{2}O^{29}$ (?), ist von Wittstein ein neben Solanin in den Stengeln von *Solanum Dulcamara* vorkommensollendes Alkaloid genannt worden. Dasselbe soll eine blaßgelbe, durchsichtige, harzartige, spröde, schwach alkalisch reagierende Masse bilden von anfänglich sehr bitterem,

hinterher süßem Geschmack. F. Davis isolierte aus der frischen Pflanze außer dem Bitterstoff Dulcamarin (s. dort), Solanin, Solanidin und Solaneïn.

Das als **Lycin**: $C^5H^{11}NO^2$, bezeichnete, in den Stengeln und Blättern des Teufelzwirns, *Lycium barbarum*, in den Wicken- und Baumwollensamen, sowie in *Solanum nigrum* usw. enthaltene Alkaloid ist identisch mit dem Betaïn (s. S. 449).

Meteloidin: $C^{13}H^{21}NO^4$, kommt zu 0,07 Proz., neben Scopolamin und Atropin (0,33 Proz.), in *Datura meteloides* vor. Dasselbe wird der Chloroformlösung der freien Basen durch fraktionierte Ausschüttelung mit verdünnter Bromwasserstoffsäure entzogen, wobei es in den ersten Auszug übergeht. Das Meteloidinhydrobromid: $C^{13}H^{21}NO^4$, HBr + $2H^2O$, bildet nadelförmige, optisch inaktive Kristalle. Das Meteloidin: $C^{13}H^{21}NO^4$, kristallisiert aus Benzol in breiten, bei 141 bis 142° schmelzenden Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, wenig löslich in Wasser, Äther und Benzol sind. Das Golddoppelsalz scheidet sich in gelben, bei 149 bis 150° schmelzenden Nadeln aus. Beim Kochen mit Barytwasser wird das Meteloidin in Methylcrotonsäure: $C^5H^8O^2$, und Teloidin: $C^8H^{15}NO^3$, gespalten. Letzteres kristallisiert aus verdünntem Aceton mit 1 Mol. H^2O in Nadeln, die wasserfrei bei 168 bis 169° schmelzen. Das Teloidin ist nicht unzersetzt destillierbar. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in anderen Flüssigkeiten. Das in Tafeln kristallisierende Goldsalz schmilzt bei 225° (Pyman, Reynolds).

Tetramethyl-Diamidobutan: $N(CH^3)^2 . CH^2—CH^2—CH^2—CH^2 . N(CH^3)^2$, Tetramethylputrescin, kommt neben Hyoscyamin in *Hyoscyamus muticus* vor. Dasselbe bildet eine farblose, mit den Wasserdämpfen leicht flüchtige Flüssigkeit von stechend-alkalischem Geruch und stark alkalischer Reaktion. Siedep. 169°; spez. Gew. 0,7941 bei 15°. Das Golddoppelsalz: $C^8H^{20}N^2 . 2HAuCl^4$, bildet goldgelbe, bei 206 bis 207° schmelzende Prismen. Das Platindoppelsalz: $C^8H^{20}N^2 . H^2PtCl^6 + 2H^2O$, kristallisiert in Prismen, die bei 234° schmelzen (R. Willstätter und W. Heubner).

Ephedrin und **Pseudoephedrin**: $C^{10}H^{15}NO$, sind zwei stereoisomere, in *Ephedra vulgaris helvetica* bzw. in einer anderen Ephedraart enthaltene, kristallisierbare Alkaloide, von denen ersteres bei 38 bis 40°, letzteres bei 117 bis 118° schmilzt. Beiden Basen kommt die Formel $C^{10}H^{15}NO$ oder $C^6H^5—CH . OH—CH(NH . CH^3)—CH^3$ zu. Durch 12stündiges Erhitzen mit der 10fachen Menge Salzsäure von 25 Proz. im Wasserbade läßt sich das Ephedrin etwa zur Hälfte in Pseudoephedrin verwandeln. Umgekehrt geht Pseudoephedrin unter den gleichen Bedingungen etwa zur Hälfte in Ephedrin über. Werden die Hydrochloride beider Alkaloide in einem CO^2-Strome der trockenen Destillation unterworfen, so zerfallen dieselben in Methylaminhydrochlorid: $NH^2 . CH^3$, HCl und Äthyl-Phenylketon: $C^6H^5—CO—C^2H^5$ (Siedep. 212 bis 214°). (E. Schmidt, G. Bümming.) Zur Darstellung des Ephedrins wird das zerkleinerte Kraut von *Ephedra vulgaris, varietas helvetica* mit Alkohol extrahiert, das von Alkohol befreite Extrakt mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms restierende Alkaloid wird zur Reinigung in das Hydrochlorid verwandelt und letzteres aus Äther-Alkohol oder aus Aceton umkristallisiert. Das Pseudoephedrin wird in gleicher Weise aus einer anderen, nicht näher bezeichneten Ephedraart gewonnen.

Das **Ephedrin** bildet eine weiße, kristallinische, in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform leicht lösliche Masse, welche bei 38 bis 40° schmilzt

und gegen 255° ohne Zersetzung siedet. Es ist eine sekundäre Base, deren Salze kristallisierbar sind. Beim Kochen des Ephedringoldchlorids wird Methylamin, Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet. Bei der direkten Oxydation liefert es Benzoesäure, Oxalsäure und Methylamin (E. Merck). Wird Ephedrin in wässeriger Lösung mit Natronlauge und Ferricyankaliumlösung versetzt, so tritt alsbald der Geruch nach Benzaldehyd auf. Das Ephedrinhydrochlorid: $C^{10}H^{15}NO$, HCl bildet farblose, nadelförmige, bei 215° schmelzende Kristalle. Linksdrehend. Ephedrin wirkt in 10proz. wässeriger Lösung seines Hydrochlorids mydriatisch.

Als **Mydrin** wird ein Gemisch aus 100 Tln. salzsauren Ephedrins und 1 Tl. salzsauren Homatropins bezeichnet.

Das **Pseudoephedrin**: $C^{10}H^{15}NO$, bildet farblose, bei 117 bis 118° schmelzende Kristalle von schwachem, angenehmem Geruche. Es ist eine sekundäre Base, welche sich wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther löst. Die Salze des Pseudoephedrins sind gut kristallisierbar. Kaliumpermanganat erzeugt daraus Benzoesäure und Methylamin. In 10proz. wässeriger Lösung wirkt auch das Hydrochlorid des Pseudoephedrins (Schmelzp. 175°) mydriatisch (Ladenburg). Das Pseudoephedrin ist rechtsdrehend.

In dem Kraute von *Ephedra monostachia* findet sich nach P. Spehr eine dem Ephedrin und Pseudoephedrin nahestehende, jedoch nicht mydriatisch wirkende Base, der die Formel $C^{13}H^{19}NO$ zukommen soll. Dieselbe soll in monoklinen, bei 112° schmelzenden Säulen kristallisieren und bei der Oxydation Benzoesäure liefern.

Alkaloide der Calabarbohnen.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^3O^2$, Isophysostigmin, Eseridin: $C^{15}H^{23}N^3O^3$, Eseramin: $C^{16}H^{25}N^4O^3$ (?), Calabarin.

Physostigmin: $C^{15}H^{21}N^3O^2$.

Molekulargewicht: 275 (*275,2, O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 65,41; H: 7,69; N: 15,27; O: 11,63.)

Physostigminum, *Eserinum*, Eserin.

Das Physostigmin ist i. J. 1864 von Jobst und Hesse in der Calabarbohne, dem Samen von *Physostigma venenosum*, entdeckt. Es findet sich in den Cotyledonen der Samen von *Physostigma venenosum* und von *Ph. cylindrospermum* (etwa 0,1 Proz.), sowie in den Calinüssen (Pseudo-Calabarbohnen).

Darstellung. Das frisch bereitete, dünnflüssige, alkoholische Extrakt der Calabarbohne vermischt man mit Natriumbicarbonatlösung im Überschusse und schüttelt das Gemisch wiederholt mit Äther aus. Die auf diese Weise erzielten ätherischen Auszüge werden hierauf gemischt, mit sehr verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, die saure Lösung rasch vom Äther getrennt, der in der sauren Flüssigkeit gelöste Äther mittels der Luftpumpe entfernt und die Lösung alsdann durch ein angefeuchtetes Filter filtriert, um die letzten Reste fettartiger Substanzen zu beseitigen. Die so gewonnene, vollkommen klare Lösung vermischt man von neuem mit einem Überschusse von Natriumbicarbonat, schüttelt sie hierauf abermals mit Äther aus und läßt endlich den Äther verdunsten. Sollte sich das hierbei zurückbleibende Alkaloid noch nicht in verdünnter Essigsäure klar und farblos lösen, so ist die letztere Operation zu wiederholen.

Eigenschaften. Das Physostigmin scheidet sich aus Benzollösung in farblosen, rhombischen Kristallen, die bei 105° schmelzen, aus. Es kann,

ohne sich zu verändern, kurze Zeit auf 100° erhitzt werden, wird es jedoch längere Zeit dieser Temperatur ausgesetzt, so färbt es sich rot und liefert dann mit Säuren rot gefärbte Lösungen. Diese Veränderung tritt sehr rasch ein, wenn man die feuchte Base auf 100° erhitzt. Das Physostigmin löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weniger leicht in kaltem Wasser. Diese Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Das Physostigmin ist geschmacklos, reagiert alkalisch und neutralisiert die Säuren vollständig. Wird das Alkaloid in Wasser verteilt und CO^2 zugeleitet, so löst es sich alsbald auf, um bei gelindem Erwärmen der alkalisch reagierenden Lösung sich in farblosen Öltröpfchen wieder abzuscheiden. Wird jedoch diese Lösung längere Zeit erhitzt, so färbt sie sich rot, und es bleibt beim Verdampfen derselben eine amorphe, kirschrote, in Äther unlösliche Masse, Rubreserin, zurück. Eine ähnliche Veränderung erleidet das Alkaloid, wenn seine wässerige Lösung, namentlich bei Gegenwart von Alkali, bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und dem Lichte ausgesetzt wird. Das Rubreserin: $C^{13}H^{16}N^2O^2$, scheidet sich dann in kleinen, roten Nadeln aus, welche bei weiterer Oxydation in Eserinblau übergehen (O. Ehrenberg).

Die frisch bereiteten, anfänglich farblosen Lösungen des Physostigmins in verdünnten Säuren färben sich ebenfalls bald rot; ist die Zersetzung noch nicht zu weit vorgeschritten, so können sie durch Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Natriumthiosulfat, sowie durch Tierkohle wieder entfärbt werden. Durch Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, sowie durch Natriumcarbonat wird das Physostigmin aus seinen Salzlösungen abgeschieden, jedoch gleichzeitig auch unter Rotfärbung mehr oder minder stark verändert. Bei Anwendung von Natriumbicarbonat färbt sich die Flüssigkeit erst nach einigen Stunden rot. Kocht man eine neutrale Lösung des schwefelsauren Physostigmins, so verliert dasselbe vollständig seine pupillenverengende Wirkung. Mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat destilliert, liefert das Physostigmin, neben anderen Produkten, CO^2 und Methylamin. Mit Jodalkylen (1 Mol.) vereinigt es sich zu kristallisierbaren Verbindungen. Das Physostigmin enthält eine OH-Gruppe (Petit, Polonowsky) und zwei $N.CH^3$-Gruppen (Herzig, Meyer).

Wird die wässerige Lösung eines Physostigminsalzes bei Luftabschluß, unter Zusatz eines Alkalis, im Wasserstoffstrome destilliert, so wird CO^2 und Methylamin abgespalten. Im Destillationsrückstande verbleibt eine neue, kristallisierbare, jedoch leicht veränderliche Base, das Eserolin: $C^{13}H^{18}N^2O$. Letztere Base wird neben Methylharnstoff auch gebildet beim Erhitzen von Physostigmin mit alkoholischem Ammoniak auf 150°.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Physostigmin mit gelber Farbe, ebenso konzentrierte Schwefelsäure; die letztere Lösung färbt sich jedoch bald olivengrün. Dampft man das Physostigmin mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, so verbleibt ein am Rande grün gefärbter Rückstand, der sich in Wasser, Alkohol und Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Chlorkalklösung färbt die Lösung des Physostigmins anfänglich intensiv rot, bei weiterem Zusatze findet jedoch vollständige Entfärbung statt. Fügt man der Lösung des Physostigmins in konzentrierter Schwefelsäure etwas Bromwasser zu, so tritt eine rotbraune Färbung ein. Bromwasser allein ruft in der wässerigen Lösung des Alkaloids (noch 1 : 5000 verdünnt) einen gelblichen Niederschlag hervor.

Wird die wässerige Lösung des Physostigmins genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, diese Flüssigkeit oder die wässerige Lösung eines Physostigminsalzes hierauf mit Ammoniak versetzt, dann im Wasserbade

erwärmt und eingedampft, so verbleibt ein schön blau gefärbter Rückstand. Kalkwasser und Barytwasser rufen unter den gleichen Bedingungen die nämliche Färbung hervor. Dieser blaue Rückstand löst sich in Alkohol und in Ammoniak mit blauer Farbe wieder auf. Übersättigt man diese alkoholische Lösung mit Essigsäure, so nimmt dieselbe eine rote Färbung und starke Fluoreszenz an. Wird die ammoniakalische Lösung dieses blauen Stoffes mit Chloroform geschüttelt, so geht er in letzteres über; fügt man hierauf Essigsäure zu, so resultiert nach dem Schütteln eine obere, rötlich gefärbte, schön rot fluoreszierende Schicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich dieser blaue Verdampfungsrückstand mit grüner Farbe, die bei allmählicher Verdünnung mit Alkohol in Rot übergeht, jedoch von neuem grün wird, wenn der Alkohol verdunstet (Eber).

Das Physostigmin und einige seiner Salze, besonders das salicylsaure, finden in der Augenheilkunde Anwendung, da sie selbst in sehr verdünnter Lösung, auf die Conjunctiva des Auges gebracht, die Pupille bedeutend verkleinern (noch 0,1 mg). Physostigminsulfat dient in der Tierheilkunde.

Die quantitative Bestimmung des Physostigmins (und Eseridins) im Calabarbohnenextrakt geschieht in derselben Weise, wie die des Hyoscyamins und Atropins im Belladonnaextrakt (s. S. 1652). An Stelle von Natriumcarbonatlösung ist jedoch hierbei zum Alkalisieren eine kalt gesättigte Kaliumbicarbonatlösung zu verwenden. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00275 g Physostigmin. Der Gehalt des Calabarbohnenextrakts an Physostigmin und Eseridin beträgt gewöhnlich 1,25 Proz.

Bei dem Nachweise des Physostigmins in toxikologischen Fällen ist das Licht, der Zutritt der Luft, hohe Temperatur, der Zusatz freier Mineralsäuren, sowie ätzender und kohlensaurer Alkalien zu vermeiden (vgl. oben). Phosphomolybdänsäure bewirkt noch in einer Verdünnung von 1 : 25000 eine Fällung, ebenso Jod-Jodkalium und Wismutjodid-Jodkalium. Platinchlorid fällt in einer Verdünnung von 1 : 250 nicht mehr. Zur speziellen Charakterisierung des Physostigmins dient in erster Linie seine physiologische Wirkung.

Salze des Physostigmins.

Die Darstellung der Salze des Physostigmins ist wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben und wegen ihrer geringen Kristallisationsfähigkeit mit wesentlichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das Physostigminsulfat wird bereitet durch genaue Neutralisation einer Lösung von Physostigmin in absolutem Alkohol oder in absolutem Äther mit reiner, zuvor mit absolutem Alkohol verdünnter Schwefelsäure und möglichst rasches Verdunsten der erzielten Lösung im Vakuum. Dasselbe bildet eine weiße, kristallinische, leicht zersetzbare, sehr hygroskopische Masse. Auch das Physostigminhydrochlorid zeichnet sich nicht durch Kristallisationsfähigkeit und Beständigkeit aus. Etwas beständiger ist das bromwasserstoffsaure Physostigmin, welches in luftbeständigen, schwach gefärbten Kristallen oder kristallinischen Fragmenten erhalten werden kann.

Physostigminsalicylat: $C^{15}H^{21}N^3O^2, C^7H^6O^3$.

Molekulargewicht: 413 (*413,25 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{15}H^{21}N^3O^2$: 66,59; $C^7H^6O^3$: 33,41.)

Physostigminum salicylicum, Eserinum salicylicum.

Das Physostigminsalicylat ist das beständigste und am leichtesten im kristallisierten Zustande zu erhaltende Salz dieses Alkaloids. Es pflegt daher

dieses Salz gewöhnlich in der Augenheilkunde als Myoticum verwendet zu werden.

Darstellung. Zur Gewinnung des Physostigminsalicylats werden 2 Tle. Physostigmin und 1 Tl. Salicylsäure mit 30 Tln. heißen Alkohols übergossen und die klare Lösung vor Licht geschützt der Kristallisation überlassen, oder die ätherischen Lösungen der Komponenten miteinander gemischt, wobei das Salz sich direkt kristallinisch ausscheidet.

Eigenschaften. Das Physostigminsalicylat bildet farblose, nadelförmige Kristalle, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur in 85 Tln. Wasser und in 12 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. lösen. Dasselbe schmilzt bei 180°. Das getrocknete Salz hält sich, selbst im Lichte, längere Zeit unverändert, wogegen sich seine wässerige oder alkoholische Lösung, selbst im zerstreuten Tageslichte, innerhalb weniger Stunden rötlich färbt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Physostigminsalicylats violett. Gegen Ammoniak und gegen Kalkwasser verhält es sich wie das reine Physostigmin (s. dort).

Prüfung. Die Reinheit des Physostigminsalicylats ergibt sich durch das Äußere und durch die Löslichkeit in 12 Tln. Alkohol zu einer klaren, neutralen und farblosen Flüssigkeit. Bei 100° verliere es kaum an Gewicht und hinterlasse beim Verbrennen keinen Rückstand. Konzentrierte Schwefelsäure löse dasselbe zunächst ohne Färbung, erst allmählich färbe sich die Lösung gelb.

Isophysostigmin ist ein dem Physostigmin chemisch und physiologisch sehr ähnliches Alkaloid, welches von E. Merck aus dem in Äther unlöslichen Teile des Calabarbohnenextraktes isoliert ist. Dasselbe scheint dieselbe Zusammensetzung wie das Physostigmin zu besitzen. Das Isophysostigmin ist jedoch, zum Unterschied vom Physostigmin, in Äther wenig oder gar nicht löslich. Das Sulfat schmilzt bei 202°, während Physostigminsulfat bei 140 bis 142° schmilzt. In der 0,5 bis 1proz. Lösung des Isophysostigminsulfats ruft Platinchlorid sofort einen kristallinischen Niederschlag hervor (Ogin).

Calabarin findet sich neben Physostigmin, vielleicht nur als Zersetzungsprodukt desselben und der übrigen Calabarbasen, in den Calabarbohnen. Zur Darstellung desselben versetzt man die wässerige Lösung des von Physostigmin durch Ausschütteln mit Äther befreiten Calabarbohnenextrakts (s. Physostigmin) zur Entfernung fremdartiger Stoffe mit Bleiessig, dampft das Filtrat ein und extrahiert den Verdampfungsrückstand mit Alkohol. Der nach dem Verdampfen des alkoholischen Auszuges verbleibende Rückstand wird hierauf in Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und daraus das Calabarin durch Phosphowolframsäure gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag wird alsdann mit Barytwasser zersetzt, das überschüssige Baryumhydroxyd durch CO^2 gefällt, die Lösung hierauf filtriert und verdunstet.

Das Calabarin bildet eine amorphe Masse, welche wesentlich beständiger ist als das Physostigmin, zu dem es in naher Beziehung zu stehen scheint. Vom Physostigmin unterscheidet es sich durch seine Unlöslichkeit in Äther, durch die Unlöslichkeit seines Quecksilberjodiddoppelsalzes in Alkohol und durch seine physiologische Wirkung: es ruft bei Kaltblütlern Starrkrampf hervor (Harnack).

Eseridin: $C^{15}H^{23}N^3O^3$, findet sich ebenfalls in den Calabarbohnen. Es bildet farblose, luftbeständige Tetraeder, welche bei 132° schmelzen. In Wasser ist es fast unlöslich; es löst sich leicht in Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung

der Eseridinsalze ist lichtbeständig und verändert sich auch beim Kochen nicht. Gegen Ammoniak, Kalkwasser und Barytwasser verhält sich das Eseridin ähnlich wie das Physostigmin. Das Eseridin wirkt nur wenig pupillenverengend. Seine Giftigkeit ist eine geringere, als die des Physostigmins. Das Eseridin findet in der Tierarzneikunde Anwendung. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren geht Eseridin in Physostigmin über (Boehringer).

Eseramin: $C^{16}H^{25}N^{4}O^{3}$ (?), kommt nach A. Ehrenberg in den Calabarbohnen vor. Feine, weiße, bei 239° schmelzende Nadeln, deren Lösung bei subkutaner Injektion ohne Wirkung ist.

Cytisin: $C^{11}H^{14}N^{2}O$ (Ulexin, Sophorin, Baptitoxin), ist im reinen Zustande zuerst von Husemann und Marmé dargestellt; die richtige Zusammensetzung dieses Alkaloids und dessen Identität mit Ulexin ermittelte A. Partheil. Mit der Untersuchung dieser Base beschäftigten sich ferner v. d. Moër, Plugge, Cornevin, v. Buchka, Magalhaes, Freund u. a. Das Cytisin findet sich besonders (1,5 Proz.) in den reifen Samen von *Cytisus Laburnum* (Goldregen) und von vielen anderen Cytisusarten; in geringer Menge findet es sich auch in den unreifen Schoten, den Blüten und den Blättern der erstgenannten Pflanze. Frei von Cytisin sind *Cytisus sessilifolius, C. argenteus, C. capitatus.* Dagegen findet sich Cytisin in dem Samen von *Ulex europaeus* (Ulexin), von *Sophora speciosa, S. tomentosa, S. secundiflora* (Sophorin), von *Anagyris foetida* und von *Euchresta Horsfieldii*, sowie in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* und *B. australis* (Baptitoxin). Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten reifen Samen von *Cytisus Laburnum* mit 60 prozentigem Alkohol, der mit Essigsäure angesäuert ist, erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestilliert, der Rückstand durch ein feuchtes Filter filtriert und alsdann mit Bleiacetatlösung bis zur vollständigen Ausfällung der Extraktivstoffe usw. versetzt. Nach abermaliger Filtration ist die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch zu machen und mit Chloroform auszuschütteln. Nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibt das Cytisin als eine strahlig-kristallinische Masse, die durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol oder aus siedendem Ligroin zu reinigen ist. Auch durch Destillation bzw. Sublimation im luftverdünnten Raume läßt sich das Rohcytisin reinigen.

Das Cytisin bildet große, farb- und geruchlose, stark alkalisch reagierende, etwas hygroskopische, prismatische (rhombisch-hemiedrische) Kristalle die bei 152 bis 153° schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es ohne Zersetzung. Das Cytisin ist eine sehr starke, sekundäre Pflanzenbase von stark giftigen Eigenschaften: Krampfgift. Von Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther wird es leicht gelöst, weniger leicht von käuflichem Äther, Benzol (1 : 30), Amylalkohol und Aceton (1 : 13). Petroleumäther, absoluter Äther und Schwefelkohlenstoff lösen es nicht auf. Die Lösungen des Cytisins und seiner Salze lenken den polarisierten Lichtstrahl stark nach links ab. In seinen durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichneten Salzen fungiert das Cytisin meist als einsäurige Base, obschon es sich mit 1 und 2 Mol. HCl verbindet. Das Cytisinnitrat: $C^{11}H^{14}N^{2}O, HNO^{3} + H^{2}O$, welches in großen, farblosen, monoklinen Prismen kristallisiert, ist zu arzneilichen Zwecken empfohlen. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es ohne Färbung auf. Salpetrige Säure führt das Cytisin in das in feinen, bei 174° schmelzenden Nadeln kristallisierende Nitrosocytisin: $C^{11}H^{13}N^{2}(NO)O$, über.

Wird das Cytisin mit der doppelten Menge starker Salpetersäure auf dem Wasserbade erwärmt, so färbt sich die Lösung alsbald rotgelb; beim

Eingießen derselben in Wasser scheidet sich Nitronitrosocytisin: $C^{11}H^{12}N^2O . NO . NO^2$, aus, welches aus heißem Wasser in blaßgelben, bei 237° schmelzenden Schuppen kristallisiert. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium fällen das Cytisin noch in sehr starker Verdünnung (1 : 30000). Brom führt in wässeriger, besser in absolut-alkoholischer Lösung das Cytisin in ein orangegelbes Perbromid: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O, HBr + 2Br + \frac{1}{2}H^2O$, über, welches durch Erwärmen mit verdünntem Alkohol in farblose, glänzende, bei 233° schmelzende Kristalle von bromwasserstoffsaurem Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O, HBr + \frac{1}{2}H^2O$, verwandelt wird. Natronlauge scheidet hieraus Dibromcytisin: $C^{11}H^{12}Br^2N^2O$, aus, welches aus konzentrierter wässeriger Lösung in weißen, bei 63° schmelzenden Warzen kristallisiert.

Jodmethyl führt das Cytisin in jodwasserstoffsaures Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O, HJ$, über, woraus durch Natronlauge Methylcytisin: $C^{11}H^{13}(CH^3)N^2O$, abgeschieden wird; farblose, bei 134° schmelzende Nadeln. Letzteres addiert von neuem Jodmethyl zu Methylcytisinmethyljodid, einer Verbindung, die durch Einwirkung von starker Kalilauge das schwer kristallisierende Dimethylcytisin: $C^{11}H^{12}(CH^3)^2N^2O$, liefert. Das hieraus durch Einwirkung von CH^3J darstellbare Dimethylcytisinmethyljodid wird durch Erwärmen mit starker Kalilauge in Trimethylamin, Formaldehyd (?) und eine amorphe Base $C^{10}H^{13}NO^2$ übergeführt.

Durch H^2O^2 wird Cytisin in Oxycytisin: $C^{11}H^{14}N^2O^2$, verwandelt; farblose, bei 223 bis 226° schmelzende Kristalle von neutraler Reaktion, die jedoch mit Säuren Salze liefern. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 225° wird das Cytisin zu Cytisolin: $C^{11}H^{11}NO$, unter Abspaltung von Ammoniak, reduziert. Letzteres bildet farblose, bei 199° schmelzende Nadeln von schwach basischem Charakter. Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Cytisolin in Cytisolinsäure: $C^{11}H^9NO^3$, über, welche in feinen, oberhalb von 350° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Durch Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung wird das Cytisolin in flüssiges α-Cytisolidin: $C^{10}H^{15}N$, verwandelt. Coniinartig riechendes, flüssiges β-Cytisolidin: $C^{10}H^{15}N$, entsteht neben Cytisolin bei der Reduktion des Cytisins mit Jodwasserstoffsäure. Wird das Cytisin in schwefelsaurer Lösung elektrolytisch reduziert, so wird eine in Wasser leicht lösliche, dickflüssige Base, $C^{11}H^{20}N^2$, gebildet (M. Freund).

Bei der Destillation mit Natronkalk liefert das Cytisin Pyrrol und ein nach Pyridin- und Chinolinbasen riechendes Öl.

Eisenchloridlösung färbt das Cytisin und seine Salze blutrot; beim Verdünnen mit Wasser, beim Ansäuern oder auf Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung verschwindet diese Rotfärbung wieder. Erwärmt man jedoch die mit H^2O^2 versetzte Mischung gelinde auf dem Wasserbade, so tritt eine intensive Blaufärbung auf (v. d. Moër). Letztere Reaktion gelingt nach Gorter am besten, wenn auf etwa 7,7 mg Cytisin, 0,2 ccm Eisenchloridlösung von 5 Proz., 2 bis 5 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,5 Proz. angewendet werden. Unter diesen Bedingungen soll sich noch $\frac{1}{20}$ mg Cytisin nachweisen lassen. Wird das Cytisin oder seine Salze mit käuflichem, Dinitrothiophen enthaltendem Nitrobenzol übergossen, so färbt es sich schön violettrot; diese Färbung bleibt längere Zeit bestehen (Rauwerda).

Anagyrin: $C^{15}H^{22}N^2O$ oder $C^{11}H^{13}NO . NC^4H^9$, findet sich neben Cytisin (Partheil, Spasski) in den Samen von *Anagyris foetida*, einer in den Küstenländern des Mittelmeeres wildwachsenden Papilionacee. Zur Darstellung des Anagyrins erschöpft man die zerkleinerten Anagyrissamen durch Perkolation mit essigsäurehaltigem Alkohol von 60 Proz., destilliert den

Alkohol von diesen Auszügen ab, filtriert den mit Wasser verdünnten Rückstand und fällt die Lösung mit Bleiessig. Nach abermaligem Filtrieren macht man mit Natronlauge alkalisch und schüttelt wiederholt mit Chloroform aus. Das nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rohalkaloid wird hierauf in Salzsäure gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt. Hierdurch wird das Anagyrin als Quecksilberchloriddoppelsalz gefällt, während das Cytisin in Lösung bleibt. Das Anagyrinquecksilberchlorid: $C^{15}H^{22}N^{2}O$, $HCl + HgCl^{2}$, ist durch Umkristallisieren aus heißem, Salzsäure und Quecksilberchlorid enthaltenden Wasser zu reinigen, alsdann durch $H^{2}S$ zu zerlegen und das eingedampfte Filtrat, nach Zusatz von Natronlauge, mit Chloroform auszuschütteln.

Das Anagyrin bildet eine firnisartige Masse, welche leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und wasserhaltigem Äther, weniger löslich in wasserfreiem Äther und in Ligroin, schwer löslich in Benzol ist. Das Anagyrin ist eine tertiäre, stark giftige Base: curareähnliche Wirkung (Lähmungserscheinungen). Gegen Eisenchlorid und gegen Eisenchlorid und Wasserstoffsuperoxyd verhält es sich wie das Cytisin. Durch Quecksilberchlorid wird das Anagyrin in salzsaurer Lösung, abweichend von dem Cytisin, gefällt, nicht dagegen durch Pikrinsäure, welche Cytisin in ziemlich stark verdünnter Lösung als Pikrat abscheidet.

Anagyrinhydrochlorid: $C^{15}H^{22}N^{2}O$, $HCl + H^{2}O$, und Anagyrinhydrobromid: $C^{15}H^{22}N^{2}O$, $HBr + H^{2}O$, kristallisieren leicht in großen, rhombischen Tafeln. Das Golddoppelsalz bildet gelbe, bei 209° schmelzende Nadeln. Das Anagyrin und seine Salze sind linksdrehend, bei vorsichtiger Oxydation mit Kaliumpermanganat geht das Anagyrin in das bei 195° schmelzende, in farblosen Nadeln kristallisierende Anagyrinoxyd: $C^{15}H^{20}N^{2}O^{2}$, über (Hardy, Gallois, E. Schmidt, Klostermann, Litterscheid).

Als **Angelin**: $C^{10}H^{13}NO^{3}$, ist von Gintl und Peckolt ein Alkaloid bezeichnet worden, welches sich im fast reinen Zustande als harzartige Masse im Splint älterer Exemplare von *Fercira spectabilis*, einem in den Wäldern von Rio de Janeiro sehr verbreiteten Baume, abscheidet. Durch Abwaschen des Rohalkaloids, des sogenannten Angelin-Pedraharzes, mit Wasser, Auflösen des Rückstandes in verdünnter Salzsäure, Eindampfen zur Kristallisation und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Kristalle aus heißem, salzsäurehaltigem Wasser wird das Hydrochlorid der Base in reinem Zustande erhalten. Durch Auflösen dieses Salzes in kochendem Wasser und Erkaltenlassen der erzielten Lösung scheidet sich das freie Angelin in weißen, glänzenden, geschmacklosen Nadeln ab, welche wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind, etwas leichter sich in heißem Wasser, sehr leicht in kaustischen Alkalien lösen. Das Angelin ist eine schwache Base, deren Salze durch Wasser und Alkohol zerlegt werden. Nach Hiller-Bombien ist das Angelin identisch mit **Methyltyrosin** (s. S. 1190). Hiermit ist auch identisch das von Ruge aus einem amerikanischen Ratanhiaextrakt isolierte **Ratanhin.** Das gleiche ist auch der Fall mit dem von Hüttenschmid aus der Geoffroyarinde, der Rinde von *Andira inermis* dargestellten **Geoffroyin, Surinamin** oder **Andirin** (Hiller-Bombien). Zur Darstellung des Geoffroyins wird die Geoffroyarinde wiederholt mit heißem Wasser extrahiert, die filtrierten Auszüge werden dann mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wird hierauf mit $H^{2}S$ entbleit und schließlich auf ein kleines Volum eingedampft. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser oder aus ammoniakhaltigem Alkohol zu reinigen. Das Methyltyrosin löst sich in 700 Tln. kalten und in 200 Tln.

kochenden Wassers. An Alkohol von 97 Proz. erfordert es 3186, an absolutem Alkohol 15 000 Tle. zur Lösung. Es schmilzt bei 233°. In seinen Reaktionen stimmt es im wesentlichen mit dem Tyrosin (s. S. 1189) überein.

Hordenin: $C^{10}H^{15}NO$ oder $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2\text{-}CH^2.N(CH^3)^2}(1,4)$, findet sich in den Malzkeimen (0,2 Proz. und mehr). Zur Darstellung des Hordenins wird die wässerige Lösung des alkoholischen Malzkeimextraktes mit K^2CO^3 alkalisch gemacht und zur Entfernung der färbenden Bestandteile zunächst nur mit wenig Äther ausgeschüttelt. Hierauf ist die Flüssigkeit zehnmal mit größeren Mengen Äther auszuschütteln und sind die vereinigten Ätherauszüge auf $^1/_{10}$ vom Gewicht der extrahierten Malzkeime einzuengen. Nach dem Entwässern mit geglühtem K^2CO^3 ist die Ätherlösung zur Trockne abzudampfen, der allmählich kristallinisch erstarrende Rückstand wiederholt mit absolutem Äther auszukochen, die Auszüge sind hierauf mit Tierkohle zu entfärben und durch Einengen zur Kristallisation zu bringen.

Das Hordenin bildet farblose, bei 117,5° schmelzende, sublimierbare Prismen, welche sich reichlich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Optisch inaktiv. Das Hordenin ist eine starke, einsäurige, tertiäre Base. Vermöge des Phenolcharakters löst es sich auch leicht in Ätzalkalien. Die Salze des alkalisch reagierenden Hordenins sind kristallisierbar. Das durch Dimethylsulfat in alkalischer Lösung methylierte Hordenin: $C^{10}H^{14}N:OCH^3$, liefert bei der Oxydation mit $KMnO^4$ Anissäure (Léger, Gaebel).

Synthetisch wird das Hordenin erhalten, indem man Phenyläthylalkohol: $C^6H^5—C^2H^4.OH$, zunächst durch PCl^5 in Phenyläthylchorid: $C^6H^5-C^2H^4Cl$, verwandelt und dieses mit Dimethylamin in die Verbindung $C^6H^5—C^2H^4.N(CH^3)^2$ überführt. Durch Nitrierung, darauf folgende Amidierung und Diazotierung wird schließlich in jene Base eine OH-Gruppe in der Parastellung eingeführt (G. Barger).

Die Grundsubstanz des Hordenins, das Para-Oxyphenyläthylamin: $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2—CH^2.NH^2}(1,4)$, läßt sich nicht allein durch Reduktion von Para-Oxybenzylcyanid: $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{OH}{CH^2—CN}(1,4)$ und aus Tyrosin (s. S. 1190) darstellen, sondern auch in folgender Weise gewinnen: 45 g Anisaldehyd und 21 g Nitromethan, gelöst in 70 ccm absolutem Alkohol, werden bei 0° allmählich mit 45 g Kalilauge von 50 Proz. gemischt und mit 60 ccm Alkohol versetzt. Hierdurch scheidet sich die Natriumverbindung des p-Methoxy-Nitrostyrols: $CH^3.O—C^6H^4—CH{=}CH.NO^2$, ab, aus welcher das p-Methoxy-Nitrostyrol durch Zusatz von Salzsäure isoliert werden kann. Letzteres bildet lange, gelbe, bei 86 bis 87° schmelzende Nadeln. Diese Nitroverbindung läßt sich durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung in das Oxim: $CH^3.O—C^6H^4-CH^2—CH:N.OH$ (Schmelzp. 120°) verwandeln und dieses durch Einwirkung von Natriumamalgam in essigsaurer Lösung in p-Methoxyphenyläthylamin: $CH^3.O—C^6H^4—CH^2—CH^2.NH^2$, überführen; farblose, bei 136 bis 138° (18 mm Druck) siedende Flüssigkeit. Durch 20 Minuten langes Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure wird aus letzterer Verbindung schließlich das p-Oxyphenyläthylamin: $HO.C^6H^4—CH^2—CH^2.NH^2$, erhalten; weiße, bei 160 bis 162° schmelzende Nadeln oder Blättchen, welche sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol mit alkalischer Reaktion lösen.

Zur Synthese des Hordenins wird das p-Methoxyphenyläthylamin durch Einwirkung von Jodmethyl methyliert und das aus dem Reaktions-

produkt isolierte Dimethylderivat alsdann zur Überführung der Gruppe $O.CH^3$ in OH 2 Minuten lang mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht (Rosenmund).

Vicin: $(C^8H^{15}N^3O^6)^n$, ist neben Convicin: $C^{10}H^{15}N^3O^8 + H^2O$, Cholin und Betaïn in den Samen der Wicke, *Vicium sativum*, und in den Saubohnen, *Vicia faba*, enthalten (Ritthausen). Geringe Mengen von Vicin sollen sich nach v. Lippmann auch in den Zuckerrüben finden. Zur Darstellung des Vicins läßt man gepulverte Wickensamen bei gewöhnlicher Temperatur 12 Stunden lang mit schwefelsäurehaltigem Wasser stehen, preßt alsdann die Masse aus und versetzt den geklärten Auszug mit Kalkmilch bis zur alkalischen Reaktion. Nach abermaliger Filtration dampft man hierauf die Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein, kocht den Verdampfungsrückstand mit Alkohol von 85 Proz. aus und sammelt das beim Erkalten auskristallisierende Vicin. Das Convicin verbleibt in der Mutterlauge; es scheidet sich erst aus, nachdem dieselbe zum Sirup eingedampft ist.

Das Vicin kristallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in weißen, büschelförmig gruppierten Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol sind. Es schmilzt gegen 180° unter Zersetzung; in verdünnten Säuren und verdünnten Ätzalkalien ist es leicht löslich. Kocht man das Vicin mit Säuren oder mit verdünnter Kalilauge, so geht es in Divicin über; versetzt man hierauf die saure oder sauer gemachte Lösung mit einigen Tropfen Eisenchlorid und übersättigt dann mit Ammoniak, so färbt sich die Flüssigkeit tiefblau.

Das Divicin: $(C^4H^7N^4O^2)^n$, entsteht neben Ammoniak und Zucker, wenn Vicin mit Schwefelsäure von 20 bis 25 Proz. bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird. Hierdurch scheidet sich das Divicin in spindel- oder spießförmigen Blättchen aus, die in etwa 300 bis 350 Tln. Wasser löslich sind. Das Divicin, welches nicht sehr beständig ist, scheint zu dem Allantoin (s. S. 868) in Beziehung zu stehen.

Das **Convicin:** $C^{10}H^{15}N^3O^8 + H^2O$, kristallisiert aus heißem Wasser oder Alkohol in rhombischen, glänzenden Blättchen. Es löst sich kaum in kalter verdünnter Schwefelsäure und wird von kochender, verdünnter Kalilauge nicht verändert. Wird das Convicin mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) 2 Minuten lang gekocht, so wird Alloxantin (s. S. 866) abgespalten. Wird das Convicin mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 verdampft, so verbleibt ein Rückstand, der sich in wenig Ammoniak und Wasser mit purpurroter Farbe löst.

Vicin und Convicin sollen nach Ritthausen glycosidischer Natur sein.

Lupinenalkaloide.

Lupinin: $C^{10}H^{19}NO$, Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^2$, Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, Oxylupanin: $C^{15}H^{24}N^2O^2 + 2H^2O$.

Lupinin: $C^9H^{16}N-CH^2.OH$, ist in dem Samen (0,5 Proz.) und in geringer Menge auch in dem Kraute von *Lupinus luteus* neben Sparteïn: $C^{15}H^{26}N^2$, und vielleicht noch anderen flüssigen Basen enthalten. Das gleiche ist bei dem Samen der schwarzen Lupine der Fall. Zur Darstellung der Lupinenalkaloide werden die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Alkohol extrahiert, die Auszüge alsdann durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit Ätzkali stark alkalisch gemacht und wiederholt mit Petroleumäther ausgezogen. Zur Entfernung von Fett und Farbstoff schüttelt man hierauf die Petroleumätherauszüge mit Salzsäure, macht die

salzsaure Lösung sodann mit Ätzkali alkalisch und schüttelt sie mit Äther aus. Läßt man hierauf die nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende ölige Masse im Exsikkator stehen, so kristallisiert das Lupinin allmählich aus. Die ausgeschiedenen Kristalle können dann durch Abpressen zwischen Tonplatten und Umkristallisieren aus Äther leicht weiter gereinigt werden. Unterwirft man die Rohalkaloide im Wasserstoffstrome der direkten Destillation, so geht zunächst bei 255 bis 257° das Lupinin über, während die übrigen Basen erst bei höherer Temperatur überdestillieren. Das beim Erkalten kristallinisch erstarrende Lupinin ist durch Umkristallisation aus wasserfreiem Äther zu reinigen.

Das Lupinin bildet farblose, fruchtartig riechende, bitter schmeckende, wenig giftig wirkende, bei 67 bis 68° schmelzende, rhombische Kristalle, welche in heißem Wasser weniger löslich sind als in kaltem. In Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Die Lösungen des Lupinins und der Lupininsalze drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links. Es siedet bei 255 bis 257°. Das Lupinin ist eine tertiäre Base, deren Salze gut kristallisieren. Das Lupinin trägt den Charakter eines primären Alkohols. Durch Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure geht es in Lupininsäure: $C^9H^{16}N—CO.OH$, über, welche in vierseitigen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen, bei 255° schmelzenden Prismen kristallisiert. Durch achtstündiges Erhitzen mit Eisessig und reiner Schwefelsäure auf 180° wird das Lupinin in das flüssige, bei 217° siedende Anhydrolupinin: $C^{10}H^{17}N$, verwandelt. Durch erschöpfende Methylierung (s. S. 1547) kann das Lupinin in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und ein ungesättigtes Produkt alkoholischer Natur: $C^{10}H^{15}.OH$(?), gespalten werden (Baumert, E. Schmidt, Berend, Gerhard, Willstätter, Fourneau u. a.).

Das früher als Lupinidin bezeichnete Alkaloid, welches sich neben Lupinin in den Samen der gelben und schwarzen Lupinen findet, ist identisch mit Sparteïn (s. S. 1576). Es wird vom Lupinin getrennt, indem man das nicht destillierte Alkaloidgemisch mit Schwefelsäure ansäuert und dann, nötigenfalls nach nochmaligem Verdunsten mit absolutem Alkohol verreibt. Es scheidet sich dann Sparteïnsulfat als kristallinisches Pulver aus. Durch Zerlegen mit Kalihydrat und Ausschütteln mit Äther läßt sich aus diesem Sulfat die freie Base gewinnen. Die Trennung des Sparteïns und Lupinins kann in schwach salzsaurer Lösung auch durch Quecksilberchlorid, welches das Sparteïn als schwer lösliches Doppelsalz abscheidet, bewirkt werden (Baumert, E. Schmidt, Berend, Gerhard, Willstätter, Marx).

Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, kommt als ausschließliches Alkaloid im Samen der blauen Lupine, *Lupinus angustifolius* (0,2 bis 0,35 Proz.) und neben wechselnden Mengen von Oxylupanin: $C^{15}H^{23}N^2O.OH$, in den Samen der perennierenden Lupine, *Lupinus perennis* (1,2 Proz.) vor. Die Samen der weißen Lupine, *Lupinus albus*, enthalten ein Gemisch von Rechts-Lupanin und inaktivem Lupanin. Das Rechts-Lupanin wird aus den Samen der blauen oder der perennierenden Lupine ähnlich wie das Lupinin (s. oben) dargestellt. Das saure Extrakt wird jedoch, zur Entfernung von Fett und Harz, zunächst mit Petroleumäther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Petroleumäthers durch gelindes Erwärmen wird hierauf das Extrakt mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis hiervon nichts mehr aufgenommen wird. Das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rohlupanin wird zur Reinigung nochmals in Äther gelöst, die ätherische Lösung alsdann mit verdünnter Salzsäure, unter Vermeidung eines beträchtlichen Überschusses, ausgeschüttelt und die erzielten Lösungen zur dünnen Sirupkonsistenz eingedampft. Bei längerem Stehen

im Exsikkator erstarrt hierauf diese Lösung zu einer festen, kristallinischen Masse, aus der sich das Rechts-Lupaninhydrochlorid leicht durch scharfes Absaugen und Abpressen gewinnen läßt.

Das aus den Samen von *Lupinus perennis* erhaltene Extrakt enthält nach dem Ausschütteln mit Äther noch Oxylupanin, welches durch weiteres Ausschütteln mit Chloroform daraus isoliert werden kann.

Das Rechts-Lupanin bildet meist einen farblosen, alkalisch reagierenden, bitter schmeckenden, schwach coniinartig riechenden, nur schwierig kristallisierenden Sirup, im reinen Zustande jedoch farblose, bei 44° schmelzende Nadeln, die mit Wasser eine klare Lösung liefern. Auch in Alkohol, Äther und Chloroform ist das Rechts-Lupanin leicht löslich, weniger löslich dagegen in Petroleumäther. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Liefert mit Salzsäure weiße Nebel. Das Rechts-Lupanin ist eine tertiäre Base. Das jodwasserstoffsaure Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HJ + 2H^2O$, ist leicht kristallisierbar; in kaltem Wasser und Alkohol ist es ziemlich schwer löslich. Das gleiche gilt von dem rhodanwasserstoffsauren Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HCNS + H^2O$. Beide Salze können daher zur Reinigung des Rechts-Lupanins dienen. Das salzsaure Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HCl + 2H^2O$, und das bromwasserstoffsaure Rechts-Lupanin: $C^{15}H^{24}N^2O, HBr + 2H^2O$, sind ebenfalls leicht kristallisierbar; sie sind leichter löslich als das Hydrojodid. Das Golddoppelsalz bildet schwer lösliche, bei 199 bis 200° schmelzende Nadeln.

Das Rechts-Lupanin ist eine tertiäre Base, welche 1 Mol. Jodalkyl addiert. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure und mit Kalilauge wird es nicht verändert. Bei der Destillation mit Natronkalk wird Ammoniak, Pyrrol und anscheinend eine Pyridinbase gebildet. In alkoholischer oder in Eisessiglösung wird das Rechts-Lupanin durch Brom in zwei neue, je eine OH-Gruppe enthaltende Basen: $C^8H^{15}NO$ und $C^7H^{11}NO$, gespalten (E. Schmidt, Davis, Soldaini, Callsen u. a.).

Oxylupanin: $C^{15}H^{23}N^2O.OH + 2H^2O$, findet sich in dem in Äther unlöslichen Teile der Rohalkaloide, welche aus den Samen von *Lupinus perennis* erhalten werden (s. oben). Zur Gewinnung des Oxylupanins schüttelt man das mit Äther erschöpfte Extrakt wiederholt mit Chloroform aus und entzieht diesen Lösungen das Alkaloid durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure. Letztere Auszüge werden alsdann von neuem mit Natronlauge alkalisch gemacht und abermals mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wird das restierende sirupartige Oxylupanin aus siedendem Toluol oder aus wasserfreiem Äther umkristallisiert.

Das Oxylupanin bildet durchsichtige, rhombische Prismen, welche lufttrocken bei 76 bis 77°, im Vakuum entwässert bei 172° schmelzen. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther, Benzol und Toluol. Rechtsdrehend. Das Oxylupanin ist eine tertiäre Base. Essigsäureanhydrid führt das Oxylupanin in Acetyl-Oxylupanin: $C^{15}H^{23}N^2O.OC^2H^3O$, über. Das Oxylupaninhydrojodid: $C^{15}H^{23}N^2O.OH, HJ + 2H^2O$, und das Oxylupaninrhodanid: $C^{15}H^{23}N^2O.OH, CNSH + H^2O$, sind gut kristallisierbar. Das Golddoppelsalz bildet schwer lösliche, bei 205 bis 206° schmelzende Nadeln. Durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Zinkstaub geht das Oxylupanin in Rechts-Lupanin über (Bergh, Beckel).

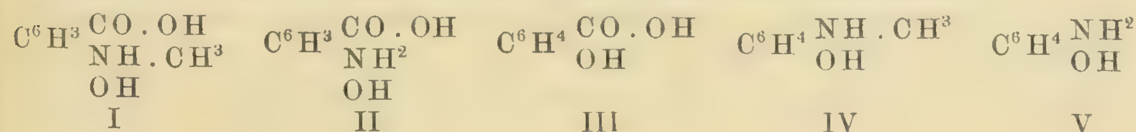
Lupanidin: $C^{15}H^{24}N^2O$ (inaktives Lupanin), findet sich neben Rechts-Lupanin in dem Samen der weißen Lupine. Bei der Überführung der Rohalkaloide in das salzsaure Salz scheidet sich zunächst salzsaures Rechts-Lupanin aus, während das zerfließliche salzsaure Lupanidin in den Mutter-

laugen verbleibt. Das aus letzteren, nach Übersättigung mit Kalilauge, durch Äther extrahierte Alkaloid kristallisiert aus Petroleumäther in farblosen, geruchlosen, bei 99° schmelzenden, monoklinen Kristallen, die sich leicht in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform, wenig in kaltem Petroleumäther lösen. Die wässerige Lösung des Lupanidins ist optisch inaktiv. Beim Erwärmen trübt sich dieselbe. Die Salze des Lupanidins sind kristallisierbar; dieselben ähneln, bis auf das fehlende Drehungsvermögen, denen des Rechts-Lupanins. Das Rhodanid: $C^{15}H^{24}N^2O, CNSH + H^2O$, zerfällt bei der Kristallisation in Rechts- und Links-Lupaninrhodanid. Die aus letzteren Salzen abgeschiedenen Basen, das Rechts-Lupanin und das Links-Lupanin, bilden farblose, bei 44° schmelzende Nadeln. Das Links-Lupanin gleicht als solches und in seinen Salzen, bis auf das entgegengesetzte Drehungsvermögen, dem Rechts-Lupanin (E. Schmidt, Davis, Soldaini).

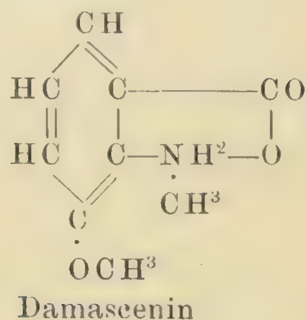
Damascenin: $C^9H^{11}NO^3$, findet sich in den Samen von *Nigella Damascena* (0,5 Proz.) und in dem daraus dargestellten ätherischen Öle, sowie neben dem Methyläther des Damascenins: $C^8H^{10}NO—CO.OCH^3$, in dem Samen von *Nigella aristata*. Die Samen von *Nigella arvensis* und von *N. sativa* enthalten kein Damascenin. Zur Gewinnung des Damascenins extrahiert man die unzerkleinerten Samen von *N. Damascena*, welche die Base nur in der Schale enthalten, wiederholt mit salzsäurehaltigem Wasser, übersättigt diese Auszüge mit Natriumbicarbonat und schüttelt dann mit Petroleumäther aus. Den intensiv blau fluoreszierenden Petroleumätherauszügen wird hierauf das Damascenin durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure entzogen und diese Lösung schließlich bei 40° zur Kristallisation gebracht. Aus dem durch Umkristallisieren und Entfärben mit Tierkohle gereinigten Hydrochlorid kann das freie Damascenin durch $NaHCO^3$ und Ausschütteln mit Äther abgeschieden werden.

Das Damascenin bildet farblose, prismatische Kristalle von eigentümlichem, narkotischem Geruch, welche bei 26° schmelzen. In Wasser ist das Damascenin nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Äther, Petroleumäther und Chloroform. Diese Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Das Damascenin enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Die Salze desselben sind durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge, auch schon durch Einwirkung von Natriumcarbonat, geht das Damascenin in eine damit isomere Base, das Damascenin-S: $C^9H^{11}NO^3 + 3H^2O$ oder $C^8H^{10}NO—CO.OH + 3H^2O$, über, deren Salze ebenfalls leicht kristallisieren. Letztere Base bildet kompakte, farblose, an der Luft verwitternde Prismen, welche lufttrocken bei 78°, entwässert bei 143 bis 144° schmelzen. Das Damascenin-S ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, weniger leicht in Essigäther und in Chloroform, schwer löslich in Äther. Letztere Lösungen zeigen blaue Fluorescenz. Das Damascenin-S ist eine sekundäre Base. Die Lösungen seiner Salze werden durch Sodalösung nicht gefällt (A. Schneider, H. Pommerehne, O. Keller).

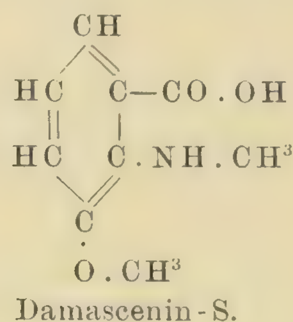
Wird das Damascenin oder das Damascenin S mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhitzt, so werden Methylamido-Oxybenzoesäure (I), Amido-Oxybenzoesäure (II), Meta-Oxybenzoesäure (III), Ortho-Methylanisidin (IV), Ortho-Amidophenol (V) gebildet (O. Keller):



Dem Damascenin und dem Damascenin-S dürfte folgende Konstitution zukommen (O. Keller):



Damascenin



Damascenin-S.

Damascenin-S-Methyläther: $C^8H^{10}NO—CO.OCH^3$, welcher sich, wie bereits erwähnt, neben Damascenin in dem Samen von *Nigella aristata* findet, wird künstlich durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Damascenins-S erhalten. Das Hydrochlorid desselben: $C^8H^{10}NO—CO.OCH^3$, $HCl + H^2O$, bildet glänzende, bei 121° schmelzende Prismen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure geht dieser Ester in Damasceninhydrochlorid über (O. Keller).

Rutaceenbasen.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, Isopilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, Jaborin.

Harmalin: $C^{13}H^{14}N^2O$, findet sich gemeinsam mit dem Harmin: $C^{13}H^{12}N^2O$, in der Samenschale von *Peganum Harmala*, einer südrussischen Steppenpflanze. Der Gesamtalkaloidgehalt der Samen beträgt etwa 4 Proz., wovon das Harmalin beinahe zwei Drittel ausmacht (Fritzsche). Zur Darstellung dieser Basen extrahiert man die zerkleinerten Samen mit salzsäurehaltigem Wasser, stumpft in dem Auszuge die freie Säure durch Soda ab und versetzt ihn mit einer reichlichen Menge von Chlornatriumlösung, wodurch Harmalin und Harmin als salzsaure Salze gefällt werden. Der Niederschlag wird mit Kochsalzlösung ausgewaschen, in kaltem Wasser gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und bei 50 bis 60° unter Umrühren mit so viel Ammoniak versetzt, bis sich ein Niederschlag zu bilden beginnt. Letzterer, im wesentlichen aus Harmin bestehend, vermehrt sich bei fortgesetztem Rühren. Findet eine Vermehrung nicht mehr statt, so wird er abfiltriert und das Filtrat mit Ammoniak zur Gewinnung des Harmalins vollständig ausgefällt. Nach abermaligem Lösen des Rohharmalins in verdünnter Essigsäure, Wiederabscheiden desselben durch Kochsalz und Zerlegen des Chlorhydrats durch Kalilauge wird dasselbe aus siedendem Methylalkohol oder aus siedendem Alkohol bei Luftabschluß umkristallisiert. Das Harmin wird durch Lösen in verdünnter Säure, abermalige partielle Fällung mit Ammoniak und schließliche Umkristallisation aus Alkohol gereinigt (Fritzsche).

Das Harmalin bildet farblose, schwach bitter schmeckende, den Speichel gelb färbende, rhombische Kristalle, welche schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 238°. Das Harmalin neutralisiert die Säuren unter Bildung gelb gefärbter, kristallisierbarer Salze, die sich leichter in reinem als in säure- oder salzhaltigem Wasser lösen. Wird salpetersaures Harmalin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure gekocht, so kristallisiert salzsaures Harmin beim Erkalten aus. Harmalin und Harmin sind sekundäre, optisch inaktive Basen (O. Fischer).

Wird das Harmalin in heißer, alkoholischer Lösung mit Natrium behandelt, so geht es in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$, über. Letzteres

ist eine sekundäre Base, die in spießigen, bei 199° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht durch Reduktion des Harmalins mit Zinkstaub und Salzsäure. Durch Erhitzen von Harmalin mit rauchender Salzsäure auf 150° wird unter Abspaltung von Chlormethyl Harmalol: $C^{12}H^{12}N^2O$, gebildet, dessen Hydrochlorid: $C^{12}H^{12}N^2O, HCl + 2H^2O$, sich zunächst in gelben Nadeln ausscheidet. Das Harmalol selbst bildet rote Nadeln, die mit 3 Mol. H^2O aus heißem Wasser kristallisieren (O. Fischer).

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Harmalin und auch das Harmin in Harmalinsäure: $C^{10}H^8N^2O^4$ oder $C^8H^6N^2(CO.OH)^2$, über. Letztere bildet seidenglänzende, bei 345° schmelzende Nadeln, die schwer in siedendem Wasser, fast gar nicht in Alkohol löslich sind. Beim Schmelzen geht die Harmalinsäure in Apoharmin: $C^8H^8N^2$, über, welches aus Äther in farblosen, bei 183° schmelzenden Kristallen, die leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind, resultiert. Durch Jodwasserstoffsäure und roten Phosphor wird das Apoharmin zu Dihydroapoharmin: $C^8H^{10}N^2$, reduziert; farblose, bei 48° schmelzende Tafeln (O. Fischer).

Das **Harmin** entsteht bei vorsichtiger Oxydation des Harmalins mit verdünnter Salpetersäure oder mit Kaliumpermanganat Es kristallisiert in farblosen, glänzenden, monoklinen Prismen, welche wenig in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leichter in kochendem Alkohol löslich sind. Die Salze des Harmins, welche meist kristallisierbar sind, sind farblos oder schwach gelb gefärbt. Das Harmin schmilzt bei 256 bis 257° unter Schwärzung.

Durch Reduktion mit Natrium in heißer, alkoholischer Lösung geht das Harmin in Tetrahydroharmin: $C^{13}H^{16}N^2O$ (s. oben), über. Rauchende Salzsäure spaltet bei 140° Chlormethyl aus dem Harmin ab und liefert Harmol: $C^{12}H^{10}N^2O$. Letzteres bildet kleine, bei 321° schmelzende Nadeln, deren Lösungen violett fluoreszieren. Wird das Harmol mit Kalihydrat geschmolzen, so entsteht Harmolsäure: $C^{12}H^{10}N^2O^5$, die in kleinen, bei 246° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Bei der trockenen Destillation geht sie in eine phenolartige, in kleinen Nadeln sublimierende Verbindung: $C^{11}H^{10}N^2O$, über. Das Harmalin und das Harmin enthalten je einen Benzolkern und einen die beiden Stickstoffatome enthaltenden Kern (O. Fischer).

Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$.

Molekulargewicht: 208 (*208,15 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 63,41; H: 7,75; N: 13,46; O: 15,38.)

Pilocarpinum.

Geschichtliches. Das Pilocarpin ist i. J. 1875 von Gerrard und Hardy als der wirksame Bestandteil der Jaborandiblätter entdeckt und später besonders von Kingzett, Poehl, Harnack und Meyer, von Calmels und Hardy, Petit und Polonowski, Merck, Jowett, Pinner u. a. näher untersucht worden. Die von Calmels und Hardy angegebene Synthese des Pilocarpins hat sich als irrtümlich erwiesen.

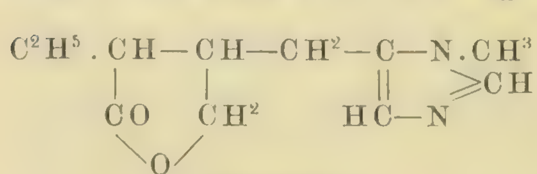
Vorkommen. Das Pilocarpin findet sich neben Pilocarpidin und, wie es scheint, neben einem dritten, leicht aus dem ersteren entstehenden Alkaloid, dem Jaborin, sowohl in den echten Jaborandiblättern, den Blättern von *Pilocarpus pinnatifolius*, einer in Brasilien heimischen Rutacee, als auch in den unechten Jaborandiblättern, den Blättern von *Piper reticulatum* und von anderen Piperarten. Auch andere Pilocarpusarten scheinen Pilocarpin in wechselnden Quantitäten zu enthalten. Die größte Ausbeute an Pilocarpin (etwas über 1 Proz.) scheinen die behaarten Jaborandiblätter zu liefern.

Darstellung. Zur Gewinnung des Pilocarpins erschöpft man nach Gerrard die zerkleinerten Jaborandiblätter mit Alkohol von 84 Proz., welchem 1 Proz. starken Ammoniaks zugesetzt ist, neutralisiert die Auszüge mit Weinsäure, destilliert den Alkohol ab und nimmt den Destillationsrückstand mit ammoniakalischem Weingeist auf. Die filtrierte Lösung wird hierauf abermals von Alkohol befreit und dem wässerigen Rückstande das Pilocarpin durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen. Die nach dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende freie Base wird alsdann durch genaue Neutralisation mit Salpetersäure in das Nitrat verwandelt und letzteres durch wiederholte Umkristallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigt.

Zur Extraktion des Pilocarpins aus den zerkleinerten Jaborandiblättern kann nach Petit auch Alkohol von 80 Proz. verwendet werden, der mit 1 Proz. Salzsäure versetzt ist, jedoch ist das Eindampfen der erzielten Auszüge bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da anderenfalls ein Teil des Pilocarpins in Jaborin und andere Produkte zersetzt wird. Aus dem durch wiederholte Umkristallisation aus siedendem, absolutem Alkohol gereinigten Pilocarpinnitrat ist endlich die freie Base nach Übersättigung mit Ammoniak durch Ausschütteln mit Chloroform abzuscheiden.

Eigenschaften. Das Pilocarpin ist bei gewöhnlicher Temperatur eine halbflüssige, klebrige, nicht flüchtige, alkalisch reagierende Masse, welche löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol ist. Die Lösungen des Pilocarpins, ebenso die seiner Salze drehen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Das Alkaloid neutralisiert die Säuren und liefert damit meist kristallisierbare Salze. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Pilocarpin ohne Färbung auf; fügt man dieser Lösung eine geringe Menge Kaliumdichromat zu, so tritt zunächst eine bräunlichgrüne, alsbald in ein ziemlich beständiges Grün übergehende Färbung auf. Über das Verhalten des Pilocarpins gegen H^2O^2 und Kaliumdichromat s. S. 1682. Seiner chemischen Natur nach ist das Pilocarpin eine tertiäre Base. Das Pilocarpin löst sich in Kalilauge, Natronlauge und Barytwasser auf unter Bildung firnisartiger Salze der Pilocarpinsäure: $C^{11}H^{18}N^2O^3$, aus denen Mineralsäuren jedoch sofort wieder das Anhydrid, das Pilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, abscheiden. Das freie Pilocarpin und zum Teil auch seine Salze zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit und leichte Umwandlung in Jaborin aus. Schon das Eindampfen in saurer Lösung genügt, um kleine Mengen von Jaborin und Pilocarpidin aus dem Pilocarpin zu erzeugen. Beträchtlichere Mengen werden davon gebildet, wenn das Pilocarpin für sich oder mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre erhitzt wird. Neben Jaborin und Pilocarpidin treten bei diesen Zersetzungen meist auch harzartige Produkte auf.

Durch Oxydation mit Chromsäure geht das Pilocarpin in Pilocarpoesäure: $C^{11}H^{16}N^2O^5$, über; körnige, bei 180° schmelzende Kristalle. $KMnO^4$ verwandelt die Pilocarpoesäure in Äthyl-Tricarballylsäure: $C^3H^4(C^2H^5)(CO.OH)^3$, Pilomalsäure (Schmelzp. 145 bis 146°). Durch direkte Oxydation mit $KMnO^4$ liefert das Pilocarpin CO^2, NH^3, $NH^2.CH^3$, Methylharnstoff: $CO(NH^2)(NH.CH^3)$, Essigsäure, Propionsäure, Pilopsäure: $C^7H^{10}O^2$ (Schmelzp. 184°) und flüssige Homopilopsäure: $C^8H^{12}O^2$ (Pinner).



Pilocarpin.

Bei der Destillation mit Natronkalk gibt das Pilocarpin NH^3, $NH^2.CH^3$, Methylglyoxalin: $C^3H^3N^2(CH^3)$ (Siedep. 197 bis 199°), Dimethyglyoxalin: $C^3H^2N^2(CH^3)^2$ (Siedep. 210 bis 215°), und Methyl-, Amyl-Glyoxalin: $C^3H^2N^2(CH^3)(C^5H^{11})$ vom Siedep. 150 bis 160° (10 mm Druck) (Jowett). Das

Pilocarpin ist hiernach ein Derivat des Glyoxalins: $C^3H^4N^2$ (s. S. 365), wahrscheinlich von obiger Konstitution (Pinner, Jowett).

Brom führt das in Essigsäure von 80 Proz. gelöste Pilocarpin in gelbrote Nadeln von Dibrompilocarpinperbromid: $C^{11}H^{14}Br^2N^2O^2, HBr^3$, über. Ammoniak verwandelt dieses Perbromid in Dibrompilocarpin: $C^{11}H^{14}Br^2N^2O^2$, farblose, glänzende, bei 79° schmelzende Prismen, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Wird Pilocarpin mit Brom und Wasser auf 100° erhitzt, so resultiert die in farblosen, bei 194° schmelzenden Prismen kristallisierende Bromcarpinsäure: $C^{10}H^{15}BrN^2O^4$, welche schwer löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol ist (Pinner, Kohlhammer).

Anwendung. Das Pilocarpin findet besonders in Gestalt seines salzsauren und salpetersauren Salzes wegen seiner schweiß- und speicheltreibenden Wirkung arzneiliche Anwendung.

Der Nachweis des Pilocarpins in toxikologischen Fällen ist ein schwieriger, da dasselbe, abgesehen von dem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumdichromat (s. unten) keine besonders charakteristischen Reaktionen liefert. Aus saurer Lösung wird dasselbe von Äther, Chloroform usw. nicht aufgenommen, wohl aber leicht aus alkalischer. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien zeichnen sich besonders Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Wismutjodid-Jodkalium und Jod-Jodkalium durch Empfindlichkeit gegen Lösungen des salzsauren Pilocarpins aus.

Um den Pilocarpingehalt der Jaborandiblätter annähernd quantitativ zu bestimmen, extrahiere man 100 g einer gepulverten Durchschnittsprobe in der oben angegebenen Weise und bringe das Pilocarpin als solches oder besser in Gestalt seines Nitrats zur Wägung. Auch das Verfahren, welches zur Bestimmung der Alkaloide in den Belladonnablättern dient (s. S. 1653), kann zur Pilocarpinbestimmung Verwendung finden. 1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,002 08 g Pilocarpin.

Salze des Pilocarpins. Die Salze des Pilocarpins, darstellbar durch genaue Neutralisation der freien Base mit den betreffenden Säuren und Umkristallisation der gebildeten Verbindungen aus absolutem Alkohol oder aus Äther-Alkohol, sind meist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther, Chloroform und Benzol. Ammoniak fällt die Lösung der Pilocarpinsalze nicht; ätzende Alkalien scheiden nur aus konzentrierter, wässeriger Lösung der Pilocarpinsalze vorübergehend die freie Base ab, da sich dieselbe in einem Überschusse des Fällungsmittels wieder auflöst.

Pilocarpinhydrochlorid: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl$.

Molekulargewicht: 244,5 (*244,62 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{11}H^{16}N^2O^2$: 85,09; HCl: 14,91.)

Pilocarpinum hydrochloricum, salzsaures Pilocarpin.

Das Pilocarpinhydrochlorid bildet weiße, schwach sauer reagierende, bitter schmeckende, nadelförmige oder blätterige Kristalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Sie sind leicht löslich in Wasser und Weingeist, schwer löslich in Äther und Chloroform. Absoluter Alkohol löst das Pilocarpinhydrochlorid im Verhältnis von 1 : 10. Das Pilocarpinhydrochlorid schmilzt gegen 200°. Rauchende Salpetersäure löst das Salz mit grünlicher Farbe. Mit Platin- und Goldchlorid verbindet sich das Pilocarpinhydrochlorid zu kristallisierbaren Doppelsalzen. Das Platindoppelsalz: $(C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, scheidet sich beim raschen Abkühlen seiner Lösung in

kochendem Wasser in irisierenden gelben Täfelchen, bei langsamem Abkühlen in halbkugeligen, warzenartigen Formen ab. Das Golddoppelsalz: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl + AuCl^3$, ist ein gelber, kristallinischer Niederschlag; durch Kochen mit Alkohol geht dasselbe in die gut kristallisierende Verbindung $C^{11}H^{16}N^2O^2 + AuCl^3$ über.

Wird die Lösung von 0,01 g Pilocarpinhydrochlorid in 5 ccm Wasser mit 1 Tropfen verdünnter Schwefelsäure, 1 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung (3 ccm der 3 proz. Lösung, 97 ccm Wasser), 1 ccm Benzol und 1 Tropfen Kaliumdichromatlösung versetzt, so nimmt beim kräftigen Umschütteln das Benzol eine blauviolette Färbung an. Apomorphin liefert eine ähnliche Reaktion, jedoch tritt dieselbe bereits ohne Wasserstoffsuperoxyd ein (H. Helch).

Wird das Pilocarpinhydrochlorid mit Calomel und wenig Wasser verrieben, so tritt Schwärzung der Mischung, infolge Ausscheidung von Quecksilber, ein (W. Lenz).

Prüfung. Die Reinheit des Pilocarpinhydrochlorids ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die klare Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie durch die vollständige Flüchtigkeit. In konzentrierter Schwefelsäure löse es sich ohne Färbung auf. Durch Ammoniak werde die wässerige Lösung des Pilocarpinhydrochlorids (1 : 20) nicht getrübt.

Pilocarpinnitrat: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HNO^3$.

Pilocarpinum nitricum.

Das Pilocarpinnitrat bildet farblose, glänzende, luftbeständige Kristalle, welche in etwa 8 Tln. kalten Wassers und in 7 Tln. siedenden absoluten Alkohols löslich sind. Kalter, absoluter Alkohol löst es nur sehr wenig; Alkohol von 95 Proz. löst es bei 18° im Verhältnis von 1 : 146 auf. Pilocarpinnitrat schmilzt bei 177°.

Von den übrigen Salzen des Pilocarpins zeichnen sich nur das bromwasserstoffsaure (Schmelzp. 178°) und das phosphorsaure durch Luftbeständigkeit aus, wogegen das essigsaure und das schwefelsaure Salz, ebenso wie das Hydrochlorid, hygroskopisch sind.

Isopilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2$, welches nach Jowett stereoisomer mit dem Pilocarpin ist, findet sich auch in den Jaborandiblättern fertig gebildet vor. Dasselbe entsteht durch molekulare Umlagerung des Pilocarpins bei Einwirkung von Natronlauge oder Natriumäthylat, glatter bei halbstündigem Erhitzen von salzsaurem Pilocarpin auf 200°. Das Isopilocarpin ist dem Pilocarpin sehr ähnlich; es unterscheidet sich hauptsächlich nur im Drehungsvermögen und im Schmelzpunkte der Salze. Das Isopilocarpin läßt sich ohne Zersetzung im Vakuum destillieren. Dasselbe bildet zerfließliche, in Wasser, Alkohol und Cloroform leicht lösliche Prismen, deren Lösung den polarisierten Lichtstrahl schwächer nach rechts ablenkt als die des Pilocarpins. Das Isopilocarpin verbindet sich mit Säuren und Basen zu Salzen. Das Hydrochlorid: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HCl + \frac{1}{2}H^2O$, schmilzt wasserfrei bei 160°; das Nitrat: $C^{11}H^{16}N^2O^2, HNO^3$, bildet lange, bei 159° schmelzende Prismen (Petit, Polonowski, welche das Isopilocarpin irrtümlicherweise als Pilocarpidin bezeichnen, Jowett). Bei der Oxydation liefert Isopilocarpin dieselben Produkte wie das Pilocarpin. Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird es zum Teil wieder in Pilocarpin verwandelt, beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es $NH^2 . CH^3$, CO^2 und Isobuttersäure (Jowett).

Metapilocarpin: $C^{11}H^{16}N^2O^2 + H^2O$, wird neben Isopilocarpin gebildet, wenn Pilocarpinhydrochlorid 1 bis 2 Stunden auf 225 bis 235° erhitzt

wird. Dasselbe bildet eine amorphe, in Chloroform unlösliche Masse, deren Salze bisher nicht im kristallisierten Zustande erhalten werden konnten. Beim Kochen mit Kalilauge spaltet es Methylamin ab (Pinner).

Das **Jaborin**: $C^{22}H^{32}N^4O^4$(?), welches leicht als Zersetzungsprodukt des Pilocarpins gebildet wird, kommt mit Wahrscheinlichkeit neben Pilocarpin und Pilocarpidin in den echten und den unechten Jaborandiblättern bereits fertig gebildet vor; dasselbe bleibt bei der Darstellung des Pilocarpins und des Pilocarpidins in den letzten Mutterlaugen. Zu seiner Gewinnung verdünnt man die Mutterlaugen mit salzsäurehaltigem Wasser, filtriert und fügt so viel Quecksilberchloridlösung zu, bis die anfänglich milchige Trübung in einen Niederschlag überzugehen anfängt. Die nach tüchtigem Schütteln und darauf folgendem Filtrieren erhaltene hellgelbe Flüssigkeit wird hierauf nach dem Entfernen des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff eingedampft, mit Natronlauge versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Bei dem Verdunsten des Äthers verbleibt das Jaborin als eine farblose, durchsichtige, amorphe Masse. Das Jaborin ist eine sehr starke Base, die sich vom Pilocarpin namentlich durch die Schwerlöslichkeit in Wasser und leichtere Löslichkeit in Äther unterscheidet. Seine Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich; dieselben sind nicht kristallisierbar. Über seine Entstehung aus dem Pilocarpin siehe dort. Das Jaborin übt auf den Tierkörper eine Wirkung aus, welche vollkommen identisch mit der des Atropins ist (Harnack, Meyer). Ob das Jaborin eine einheitliche Base ist oder ob dasselbe nur aus einem Gemisch von Pilocarpin, Isopilocarpin und Pilocarpidin besteht, ist zweifelhaft.

Pilocarpidin: $C^{10}H^{14}N^2O^2$, findet sich neben Jaborin in den Mutterlaugen der Pilocarpindarstellung (Merck, Harnack). Die Trennung des Pilocarpidins vom Pilocarpin geschieht durch fraktionierte Kristallisation der Nitrate, von denen das des Pilocarpins zuerst auskristallisiert, während das des Pilocarpidins zunächst in der Mutterlauge verbleibt, aus der es sich allmählich dann in großen Kristallen ausscheidet. Das Jaborin (s. oben) verbleibt in den letzten Mutterlaugen. Das freie Pilocarpidin bildet eine farblose, sirupöse, stark alkalisch reagierende Masse, welche Neigung zur Kristallisation zeigt, jedoch sehr hygroskopisch ist. Es ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Essigäther, schwer löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Rechtsdrehend. Das Nitrat bildet zolllange Kristalle; Schmelzpunkt 136°. Das Pilocarpidin wirkt ähnlich wie Pilocarpin, jedoch schwächer. Goldchloridlösung ruft in der wässerigen Pilocarpidinlösung keine Fällung hervor. Durch wiederholtes Eindampfen mit Säuren geht es in sirupartiges Jaboridin: $C^{10}H^{12}N^2O^3$, über. Letzteres wirkt atropinartig. Ob das Jaboridin ebenfalls in den Jaborandiblättern vorkommt, ist zweifelhaft. Durch Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge auf 200° wird das Pilocarpidin unter Abspaltung von Dimethylamin zersetzt (Merck).

Wird Pilocarpidin in methylalkoholischer Lösung mit CH^3J und hierauf mit KOH versetzt, so soll CH^3J am einen Stickstoffatom und $CH^3.OH$ am anderen Stickstoffatom angelagert werden. Wird alsdann diese Verbindung in wässeriger Lösung mit Silberpermanganat zusammengebracht, so soll die an dem einen Stickstoffatom befindliche Methylgruppe oxydiert und Pilocarpin gebildet werden (Calmels, Hardy). Das durch Einwirkung von CH^3J auf Pilocarpidin gebildete Produkt $C^{10}H^{14}N^2O^2.CH^3J$ ist jedoch nicht identisch mit Pilocarpinhydrojodid (Merck).

Pseudopilocarpin und Pseudojaborin sind zwei optisch inaktive Alkaloide, welche nach Petit und Polonowski in den Blättern von *Pilo-*

carpus spinatus, *Aracati Jaborandi* enthalten sein sollen. Beide Alkaloide sind sirupartig; ihre Hydrochloride und Nitrate sind kristallisierbar. Über die Zusammensetzung dieser Alkaloide ist zurzeit (1910) nichts bekannt.

Cocabasen.

Cocain: $C^{17}H^{21}NO^4$, Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$, Cinnamylcocain: $C^{19}H^{23}NO^4$, Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^4$, Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^2$, α-, β-, γ-, δ-Truxillin: $C^{19}H^{23}NO^4$, Hygrin: $C^8H^{15}NO$.

Cocain: $C^{17}H^{21}NO^4$.

Molekulargewicht: 303 (*303,18 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 67,29; H: 6,98; N: 4,62; O: 21,11.)

Links-Cocain, Methyl-Benzoyl-Ecgonin.

Geschichtliches: Die Anwendung der Cocablätter als Genuß- und Volksheilmittel ist in Südamerika schon eine sehr alte. Das wirksame Prinzip derselben, das Cocain, ist zuerst 1855 von Gaedeke unter der Bezeichnung „Erythroxylin" isoliert worden. Die ersten genaueren Untersuchungen des Cocains rühren von Niemann und von W. Lossen (1860 und 1865) her. In neuerer Zeit wurde dasselbe besonders von W. Merck, Skraup, Hesse, Einhorn, Liebermann, Willstätter, Gadamer u. a. näher studiert. Als lokales Anästheticum ist das Cocain zuerst von Anrep (1880) erkannt, jedoch erst von Koller (1884) in die arzneiliche Praxis eingeführt worden.

Das Cocain ist der wirksame Bestandteil der Cocablätter (0,2 bis 0,8 Proz.), der Blätter eines südamerikanischen, der Familie der Erythroxyleen angehörenden Strauches, *Erythroxylon Coca*. Auch andere Cocaarten, z. B. die javanischen und ostindischen, scheinen neben anderen Cocabasen auch Cocain in kleinerer oder größerer Menge zu enthalten.

Zur Darstellung des Cocains extrahiert man die zerkleinerten Blätter zweimal mit reinem Wasser bei 60 bis 80°, versetzt die vereinigten Auszüge mit Bleiacetat, entfernt den Bleiüberschuß, nach vorhergehendem Eindampfen durch Natriumsulfat, macht hierauf das Filtrat mit Natriumcarbonat schwach alkalisch und schüttelt es wiederholt mit Äther aus. Das in den Cocablättern neben Cocain enthaltene Hygrin wird von dem Äther nicht aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers wird das Rohcocain in möglichst wenig Salzsäure gelöst, die Lösung verdünnt, durch Pergamentpapier diffundiert und von neuem durch Natriumcarbonat gefällt. Sobald das ausgeschiedene Cocain kristallinisch geworden ist, wird es gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkristallisiert (Lossen).

Nach Squibb läßt sich die Darstellung des Cocains zweckmäßiger in folgender Weise ausführen: Die gepulverten Cocablätter werden mit einem gleichen Gewichte einer Mischung aus 1 Tl. Schwefelsäure und 60 Tln. Alkohol von 92 Proz. übergossen, in einen Perkolationsapparat gebracht und bis zur vollständigen Erschöpfung extrahiert. Es ist hierzu die 4- bis 5fache Menge vom Gewichte der Blätter an Alkohol erforderlich. Von den vereinigten Extrakten destilliert man hierauf den Alkohol ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser und läßt absetzen. Die filtrierte Flüssigkeit wird alsdann mit Äther versetzt, hierauf Natriumcarbonat im Überschusse zugefügt und das Alkaloid ausgeschüttelt. Die Ausschüttelungen mit Äther sind zweimal zu wiederholen, der Äther ist hierauf abzudestillieren und der Rückstand mit Wasser, welches 0,2 Proz. H^2SO^4 enthält, aufzunehmen. Die filtrierte, saure Alkaloidlösung ist dann noch einige Male zur Reinigung mit

Äther auszuschütteln, hierauf mit Natriumcarbonat alkalisch zu machen und von neuem mit Äther zu extrahieren. Nach dem Abdestillieren des Äthers bleibt das Alkaloid als eine gelbbraune, kristallinische Masse zurück. Die weitere Reinigung geschieht durch Neutralisieren der Base mit verdünnter Schwefelsäure, Entfärben der erzielten Lösung mit Tierkohle und schließliche fraktionierte Fällung mit Natriumcarbonat, wobei zunächst das Hygrin und die amorphen Basen, später das Cocain ausgeschieden wird. Das auf diese Weise gewonnene Cocain ist endlich aus heißem Alkohol oder aus siedendem Petroleumäther umzukristallisieren.

Cocain wird auch in Gestalt der freien Base als ein weißes, kristallinisches Pulver direkt als Rohmaterial aus Südamerika in den Handel gebracht und in Deutschland usw. nur auf *Cocainum purum*, bezüglich auf *Cocainum hydrochloricum purum*, verarbeitet. Zur Gewinnung dieses Rohcocains werden in Peru die frischen Cocablätter mit Sodalösung gleichmäßig durchfeuchtet und unter häufigem Umrühren mit Petroleum (Siedep. 200 bis 250°) 2 Stunden lang mäßig erwärmt oder mit Petroleumäther, unter häufigem Umrühren, mehrere Tage stehen gelassen. Die Petroleum- bzw. Petroleumätherauszüge werden alsdann durch Einwirkung auf frische, noch nicht extrahierte, mit Sodalösung durchfeuchtete Cocablätter weiter an Cocain angereichert. Die Flüssigkeiten werden schließlich abgepreßt, die Petroleumschicht getrennt und letztere mit verdünnter Salzsäure bis zur Neutralisation versetzt. Das Cocainhydrochlorid scheidet sich hierauf zum größten Teil als weißer Niederschlag aus, der gesammelt, gepreßt und mit Sodalösung oder Ammoniak zur Überführung in die freie Base behandelt wird. Der Rest des Cocains wird durch Fällen der wässerigen Flüssigkeit mit Soda gewonnen.

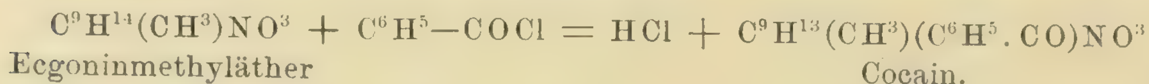
Quantitative Bestimmung des Cocains in den Cocablättern. 15 g fein gepulverte Cocablätter übergießt man in einem 250 ccm fassenden Arzneiglase mit 150 g Äther, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 7,5 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln 1 Stunde lang stehen. Nach vollständiger Klärung filtriert man 100 g der ätherischen Lösung (= 10 g Cocablätter) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa $^3/_4$ des Äthers ab. Der erkaltete Rückstand wird hierauf in der gleichen Weise behandelt, wie unter *Extract. Belladonnae* (s. S. 1652) angegeben ist, nur wendet man schließlich nicht 20, sondern 40 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zum Ausschütteln an. Jedes Kubikzentimeter der zur Sättigung verbrauchten $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure entspricht 0,00303 g Cocain. Gute peruanische Cocablätter enthalten etwa 1 Proz. Cocain.

Zur Bestimmung des Cocains im peruanischen Rohcocain wäge man etwa 0,2 g einer Durchschnittsprobe genau ab, bringe diese Probe auf ein kleines Filter, löse sie durch tropfenweisen Zusatz von Äther (zur Beseitigung von Natriumcarbonat usw.) und lasse die Lösung in ein weißes Arzneiglas von 200 ccm Inhalt fließen. Nachdem das Cocain gelöst und das Filter sorgfältig mit Äther ausgewaschen ist, füge man 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure (= 100 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure) und 100 ccm Wasser zu, schüttele die Mischung kräftig durch und titriere, nach Zusatz von 10 Tropfen Jodeosinlösung (1 : 500), den Säureüberschuß mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge zurück (s. S. 1588).

Der Wert des javanischen Rohcocains bemißt sich nach der Menge des Ecgoninhydrochlorids, welches dasselbe nach einstündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure am Rückflußkühler liefert. Die erkaltete, filtrierte Lösung wird zu diesem Zwecke durch Ausschütteln mit Äther von Benzoesäure befreit, hierauf in einem gewogenen Schälchen zur Trockne ver-

dampft und der Rückstand nach dem Trocknen im Wassertrockenschranke gewogen. Nötigenfalls kann das Rohcocain zuvor in Chloroform gelöst und die erzielte Lösung dann vor der Spaltung mit Salzsäure zur Trockne gebracht werden.

Aus Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$ (s. unten), läßt sich Cocain auf verschiedene Weise regenerieren: durch Erhitzen desselben mit Benzoesäureanhydrid und Jodmethyl auf 100⁰; durch Überführung von Ecgonin in Benzoylecgonin (s. unten) und Erhitzen desselben mit Natriummethylat: $CH^3.ONa$, und Jodmethyl auf 100⁰; durch Überführung von Ecgonin in das Hydrochlorid seines Methyläthers: $C^9H^{14}(CH^3)NO^3$, HCl + H^2O (durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Ecgonin in Methylalkohol), und Erhitzen dieses Äthers mit einer gleichen Gewichtsmenge Benzoylchlorid im Wasserbade:



$$\underset{\text{Ecgoninmethyläther}}{C^9H^{14}(CH^3)NO^3} + C^6H^5{-}COCl = HCl + \underset{\text{Cocain.}}{C^9H^{13}(CH^3)(C^6H^5.CO)NO^3}$$

Da die in den Cocablättern vorkommenden schwer- oder unkristallisierbaren Nebenalkaloide, sowie die Cocabasen anderer Cocaarten sämtlich beim Kochen mit Salzsäure Ecgonin, bezüglich beim Kochen mit Methylalkohol und Schwefelsäure direkt Ecgoninmethyläther liefern, so können die Mutterlaugen von der Cocaindarstellung, sowie auch die fremden, besonders aus javanischen Cocablättern gewonnenen Cocabasen zur Gewinnung von synthetischem Cocain dienen. Dieses synthetische Cocain bildet zurzeit die Hauptmenge der arzneilich verwendeten Base.

Eigenschaften: Das Cocain bildet große, farblose, stark alkalisch reagierende, bei 98⁰ schmelzende, vier- bis sechsseitige, monokline Prismen von bitterlichem, die Zungennerven vorübergehend betäubendem Geschmack. Es löst sich in etwa 700 Tln. Wasser von 12⁰, leicht in Alkohol und in Äther. Diese Lösungen sind linksdrehend. Verdünnte Säuren lösen das Cocain sehr leicht auf unter Bildung von meist kristallisierbaren, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Salzen. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 100⁰ wird es gespalten in Benzoesäure, Methylalkohol und Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$ (Lossen):



$$C^{17}H^{21}NO^4 + 2H^2O = C^9H^{15}NO^3 + C^7H^6O^2 + CH^4O.$$

Ein Teil des hierbei gebildeten Methylalkohols wird in Chlormethyl und in Benzoesäuremethyläther übergeführt. Eine analoge Zersetzung des Cocains wird durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Barytwasser erzielt.

Die allgemeinen Alkaloidreagenzien verursachen in der verdünnten Lösung des salzsauren Cocains starke Fällungen. Besonders charakteristische, den Nachweis des Cocains in toxikologischen Fällen ermöglichende Reaktionen sind bisher nur wenig bekannt. Für letztere Zwecke ist daher auch die physiologische Wirkung des Cocains mit ins Auge zu fassen.

Vermischt man einige Tropfen einer wässerigen Cocainlösung mit 2 bis 3 ccm Chlorwasser und darauf mit zwei bis drei Tropfen Palladiumchlorürlösung von 5 Proz., so entsteht ein schön roter Niederschlag, der durch Wasser langsam zersetzt wird. In Alkohol und in Äther ist derselbe unlöslich, von Natriumthiosulfat wird er gelöst (Geitherr).

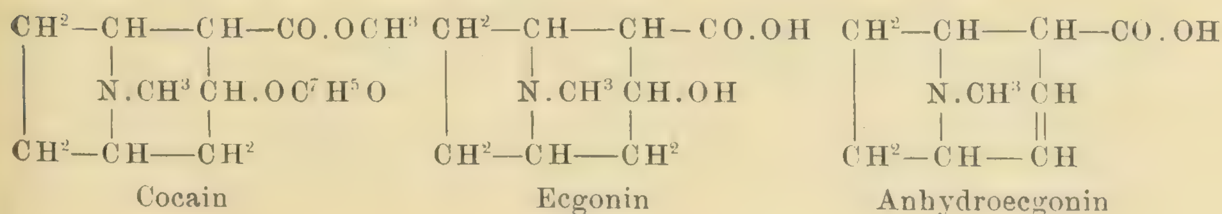
Löst man 0,05 g Cocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und fügt der Lösung fünf Tropfen Chromsäurelösung von 5 Proz. zu, so entsteht bei jedem einfallenden Tropfen ein deutlicher Niederschlag, welcher sich jedoch sofort wieder löst. Setzt man jedoch alsdann 1 ccm konzentrierte Salzsäure obiger

Mischung zu, so scheidet sich sofort ein starker, orangefarbener Niederschlag von Cocainchromat: $C^{17}H^{21}NO^4, H^2CrO^4$, aus. Die gleiche Reaktion tritt auch ein unter Anwendung von Kaliumchromat- und Kaliumdichromatlösung, deren Konzentration einem Gehalt von 5 Proz. Chromsäure entspricht (nach Mezger noch in einer Verdünnung von 1 : 1000).

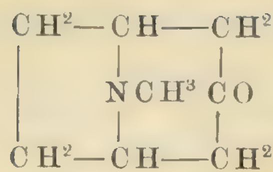
Wird Cocain (0,1 g) mit konzentrierter Schwefelsäure (1 ccm) in einem Reagenzglas etwa 5 Minuten lang auf 100° erwärmt, so macht sich nach vorsichtigem Zusatz von 2 ccm Wasser der Geruch nach Benzoesäure-methyläther bemerkbar, ferner findet beim Erkalten der Mischung eine reichliche Ausscheidung von Benzoesäure statt. Dieser Geruch ist verschieden von dem, welchen das Atropin unter den gleichen Bedingungen entwickelt.

Das **Ecgonin**: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$ (Links-Ecgonin, Links-Tropincarbonsäure), kristallisiert aus Alkohol in farblosen, glasglänzenden, neutral reagierenden, bei 198° schmelzenden, süßlich bitter schmeckenden, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Es löst sich leicht in Wasser, weniger leicht in absolutem Alkohol, nicht in Äther. Die wässerige Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Das Ecgonin besitzt den Charakter einer einsäurigen Base, indem es sich mit Säuren zu kristallisierbaren Salzen verbindet, es zeigt aber auch gleichzeitig die Eigenschaften einer schwachen Säure, indem es auch mit Basen salzartige Verbindungen liefert.

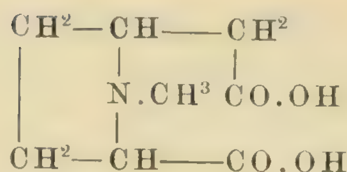
Beim Kochen mit $POCl^3$ geht das Ecgonin, infolge Austritts der OH-Gruppe in Gestalt von H^2O, in Anhydroecgonin: $C^9H^{13}NO^2$, über. Die gleiche Verbindung entsteht bei achtstündigem Erhitzen von Cocain mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, auf 140° (Einhorn). Das Anhydroecgonin bildet farblose, bei 235° schmelzende Kristalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther sind. Durch Behandlung mit verdünnter Chamäleonlösung geht das Anhydroecgonin wieder in Ecgonin über. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Ecgonin durch Umwandlung der Gruppe $N.CH^3$ in NH in Cocayloxyessigsäure: $C^8H^{13}NO^3$, (Norecgonin), über. Letztere Säure kristallisiert in langen, bei 233° schmelzenden Nadeln. Durch achtstündiges Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 270 bis 280° wird das Anhydroecgonin unter Bildung von Tropidin: $C^8H^{13}N$ (s. S. 1649) und anderen Stoffen zersetzt (Einhorn). Durch vorsichtige Oxydation mit Chromsäure wird das Ecgonin in Tropinon: $C^8H^{13}NO$, verwandelt. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht das Links- und Rechts-Ecgonin in Tropinsäure (s. S. 1650) über, die sich von der optisch inaktiven, aus Tropin dargestellten Säure nur dadurch unterscheidet, daß sie rechtsdrehend ist. Außer letzterer Säure entsteht hierbei noch die in Wasser und Alkohol leicht lösliche, einbasische Ecgoninsäure: $C^7H^{11}NO^3$, welche bei 117° schmilzt und linksdrehend ist (Liebermann). Eine optisch inaktive, (d-, l-)-Ecgoninsäure vom Schmelzp. 93 bis 94° wird auch aus dem Tropin durch Oxydation erhalten. Dieselbe racemische Ecgoninsäure entsteht beim Erhitzen von β-Brom-Adipinsäure mit Methylamin in Benzollösung (Willstätter).



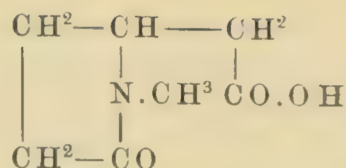
Cocain Ecgonin Anhydroecgonin



Tropinon



Tropinsäure



Ecgoninsäure.

Über die Beziehungen des Ecgonins zum Tropin s. S. 1651.

Rechts-Ecgonin. Wird 1 Tl. Links-Ecgonin mit 1 Tl. Kalihydrat und 2 Tln. Wasser 24 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, so geht es in das damit isomere Rechts-Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, über (Einhorn). Das Rechts-Ecgonin kristallisiert aus heißem, absolutem Alkohol in farblosen, bei 257° schmelzenden, monoklinen Prismen, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol sind. Die wässerige Lösung desselben lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Das Rechts-Ecgonin liefert dasselbe Anhydroecgonin wie das gewöhnliche Links-Ecgonin.

Inaktives Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3$, ist als Racemform: (d-, l-) Ecgonin, von R. Willstätter aus Tropinon (s. oben) dargestellt worden. In Äther suspendiertes Tropinonnatrium: $C^8H^{12}NaNO$, wird zu diesem Zwecke durch CO^2 in tropinoncarbonsaures Natrium: $C^8H^{12}NO—CO.ONa$, verwandelt und letzteres alsdann mit Natriumamalgam reduziert. Außer inaktivem Ecgonin entsteht hierbei eine damit isomere Verbindung, die Pseudotropincarbonsäure: $C^9H^{15}NO^3 + 3H^2O$; glasglänzende, sechsseitige Tafeln, welche wasserfrei bei 201 bis 202° schmelzen.

Das inaktive Ecgonin bildet kleine, durchsichtige, vierseitige Prismen, die bei 251° schmelzen. Dasselbe löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. In seine optischen Komponenten ist das inaktive Ecgonin bisher nicht zerlegt worden.

Cocainhydrochlorid: $C^{17}H^{21}NO^4$, HCl.

Molekulargewicht: 339,5 (*339,65 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{17}H^{21}NO^4$: 89,26; HCl: 10,74.)

Die Darstellung dieses Salzes, sowie die des Cocains überhaupt, pflegt von den Fabriken in den Details geheim gehalten zu werden. Cocain wird mit mäßig verdünnter Salzsäure, ohne Anwendung von Wärme, genau neutralisiert, die Lösung im Vakuum eingetrocknet und der kristallinische Rückstand nach dem Entwässern aus einem Gemische aus absolutem Alkohol mit Äther oder mit Aceton, Benzol oder Petroleumäther umkristallisiert. Die gleichen Lösungsmittel können auch zur Reinigung des amerikanischen Rohcocainhydrochlorids dienen.

Eigenschaften. Das wasserfreie Cocainhydrochlorid bildet farblose, durchsichtige, prismatische, bei 183° schmelzende Kristalle, die sich leicht in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaktion lösen. Diese Lösungen drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links. Die wässerige Lösung besitzt bitteren Geschmack und ruft auf der Zunge vorübergehend das Gefühl der Unempfindlichkeit hervor. Aus Wasser kristallisiert das Cocainhydrochlorid mit 2 Mol. Kristallwasser in kurzen, spröden Prismen, die jedoch schon an trockener Luft einen Teil ihres Kristallwassers verlieren.

Fügt man zu einer konzentrierten wässerigen Lösung des Cocainhydrochlorids tropfenweise Kaliumpermanganatlösung (1 : 100), so scheiden sich violette Kriställchen von Cocainpermanganat aus. Die wässerige Lösung des Cocainhydrochlorids neigt sehr zur Zersetzung. Platin- und Goldchlorid

scheiden daraus gelbe Niederschläge: $(C^{17}H^{21}NO^4, HCl)^2 + PtCl^4$ und $C^{17}H^{21}NO^4, HCl + AuCl^3$, ab.

Gegen Palladiumchlorür, Chromsäure und gegen Schwefelsäure verhält sich das Cocainhydrochlorid wie das Cocain selbst (s. S. 1686 u. f.). Wird es mit einer gleichen Menge Calomel zusammengerieben, so schwärzt sich die Mischung beim Befeuchten mit Wasser oder mit verdünntem Alkohol infolge einer Ausscheidung von Quecksilber (Schell).

Prüfung. Die Reinheit des in ausgedehntem Maße zu arzneilichen Zwecken verwendeten Cocainhydrochlorids ergibt sich zunächst durch das Äußere, die Flüchtigkeit und die klare und neutrale Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Bei 100^0 verliere es nicht an Gewicht. Es schmelze im Schwefelsäurebade (s. I. anorgan. Teil, S. 25) gegen 183^0. In 1 ccm reiner Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. löse sich je 0,1 g des Salzes ohne Färbung auf. 0,1 g Cocainhydrochlorid, in 5 ccm Wasser unter Zusatz von drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) gelöst, liefere eine Flüssigkeit, die durch 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) violett gefärbt wird. Letztere Färbung verliere, vor Staub geschützt, innerhalb einer halben Stunde kaum an Intensität.

Wird die Lösung von 0,1 g Cocainhydrochlorid in 80 ccm Wasser mit 2 ccm eines Gemisches von 9 Tln. Wasser und 1 Tl. Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz., ohne Schütteln vorsichtig gemischt, so soll bei ruhigem Stehen innerhalb einer Stunde eine Trübung nicht entstehen; werden alsdann die Wandungen des Glases mit einem Glasstab unter zeitweiligem, kräftigem Umschütteln gerieben, so muß sich das Cocain flockig-kristallinisch ausscheiden, während die Flüssigkeit selbst vollkommen klar bleiben soll (fremde Cocabasen).

Cocainhydrojodid: $C^{17}H^{21}NO^4, HJ$, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche Kristalle. Das Sulfat, Acetat und Nitrat des Cocains zeichnen sich nicht durch Kristallisationsfähigkeit aus.

Cocainlactat: $C^{17}H^{21}NO^4, C^3H^6O^3$, welches arzneilich angewendet wird, bildet eine gelbliche, honigartige, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Cocainstearat, $C^{17}H^{21}NO^4, C^{18}H^{36}O^2$, kristallisiert in farblosen Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, in Fetten, in Lanolin und in Vaselin sind. Cocainarabinat, ein weißes, aus Arabinsäure und Cocain hergestelltes Pulver, soll durch besondere anästhetische Wirkung ausgezeichnet sein.

Cocainmethyljodid: $C^{17}H^{21}NO^4 . CH^3J$, schmilzt bei 164^0; Cocainmethylbromid: $C^{17}H^{21}NO^4 . CH^3Br$, bei 158^0; Cocainmethylchlorid: $C^{17}H^{21}NO^4 . CH^3Cl$, bei 152^0.

Rechts-Cocain: $C^{17}H^{21}NO^4$ (Isococain), wird synthetisch aus dem Rechts-Ecgonin in derselben Weise dargestellt, wie das gewöhnliche Links-Cocain aus Links-Ecgonin (s. S. 1686). Das Rechts-Cocain bildet eine farblose, bei 46 bis 47^0 schmelzende, strahlig-kristallinische Masse. Das Hydrochlorid und das Nitrat des Rechts-Cocains sind in Wasser schwer löslich. Ihre Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab (Einhorn).

Inaktives Cocain: $C^{17}H^{21}NO^4$, (d-, l-)Cocain, kann entsprechend dem Links- und Rechts-Cocain aus inactivem Ecgonin gewonnen werden. Dasselbe kristallisiert in farblosen, sechsseitigen, bei 80^0 schmelzenden Blättchen. Das Hydrochlorid des inaktiven Cocains bildet glashelle, tafelförmige Kristalle, die sich in 11 bis 12 Tln. Wasser von 15^0 lösen. Eine Spaltung des inaktiven Cocains in seine optischen Komponenten ist bisher nicht gelungen (Willstätter).

α-Cocain: $C^{17}H^{21}NO^4$, ist ein von Willstätter aus Tropinon (s. S. 1650) synthetisch dargestelltes Isomeres des Cocains. Tropinon wird hierzu zunächst durch starke Blausäure in Tropinoncyanhydrin: $C^8H^{14}NO.HCN$, verwandelt, und dieses durch Einwirkung von starker Salzsäure in α-Ecgonin: $C^9H^{15}NO^3 + H^2O$, übergeführt. Letzteres bildet seidenglänzende, bei 305° schmelzende Blätter, die unlöslich in Äther, schwer löslich in absolutem Alkohol und in Wasser sind. Das α-Ecgonin läßt sich durch Methylierung und Benzoylierung (s. S. 1686) in α-Cocain umwandeln. Das α-Cocain bildet farblose, glasglänzende, bei 87 bis 88° schmelzende Prismen, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform sind.

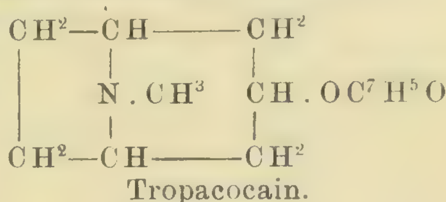
Benzoylecgonin: $C^{16}H^{19}NO^4 + 4H^2O$ oder $C^9H^{14}NO^2.O.C^7H^5O + 4H^2O$, kommt in kleiner Menge neben Cocain in den Cocablättern vor (Merck, Skraup). Es wird gebildet durch zehnstündiges Kochen von Cocain mit Wasser oder durch einstündiges Digerieren von 2 Tln. Ecgonin, 1 Tl. Wasser, 1 Tl. Benzoesäureanhydrid und Ausschütteln des Reaktionsproduktes mit Äther, wobei Benzoylecgonin zurückbleibt. Flache, säulenförmige, rhombische Kristalle, die wasserhaltig bei 86 bis 87°, wasserfrei bei 195° schmelzen. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther. Durch Methylierung (s. S. 1686) geht das Benzoylecgonin in Cocain über. Kaliumpermanganat erzeugt in alkalischer Lösung Cocaylbenzoyloxyessigsäure: $C^{15}H^{17}NO^4$; große, bei 230° schmelzende Prismen.

Cinnamylecgonin: $C^{18}H^{21}NO^4$ oder $C^9H^{14}NO^2.O.C^9H^7O$, wird durch Digestion von Ecgonin, Wasser und Zimtsäureanhydrid erhalten. Glasglänzende, bei 216° schmelzende Nadeln. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung desselben in Methylalkohol geht es in Cinnamylcocain: $C^{19}H^{23}NO^4$, über. Letzteres bildet glasglänzende, bei 121° schmelzende Kristalle. Linksdrehend. **Cinnamylecgonin** und **Cinnamylcocain** kommen in den javanischen und ostindischen, bisweilen auch in peruvianischen und bolivianischen Cocablättern vor (Liebermann, Hesse).

α-**Truxillin** (Cocamin, Isotropylcocain): $C^{19}H^{23}NO^4$, findet sich unter den amorphen Cocabasen der Cocablätter, besonders in der Truxillo-Coca und in den javanischen und ostindischen Cocablättern. Es bildet eine amorphe, in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol lösliche Masse. Zerfällt durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Ecgonin, Methylalkohol und α-Truxillsäure: $(C^9H^8O^2)^2$. Hesse bezeichnet diese bei 274° schmelzende Säure als Cocasäure. Liebermann isolierte aus den Spaltungsprodukten der amorphen Cocabasen außer jener α-Truxillsäure noch drei weitere isomere Säuren der Formel $(C^9H^8O^2)^2$, die β-, γ- und δ-Truxillsäure, welche als Polymere der Zimtsäure aufzufassen sind, weil sie durch Destillation in letztere übergehen (s. S. 1214). Die diesen Säuren entsprechenden, anscheinend amorphen Cocabasen, welche zum Teil bisher noch nicht isoliert sind, würden als β-, γ-, δ-Truxillin zu bezeichnen sein.

Benzoylpseudotropeïn: $C^{15}H^{19}NO^2$, **Tropacocain,** findet sich neben Cocain und anderen Cocabasen in der Java-Coca (Giesel, Hesse u. a.). Dasselbe bildet weiße, fettglänzende, bei 49° schmelzende Tafeln, die schwer löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin sind. Das Benzoylpseudotropeïn reagiert stark alkalisch; seine Lösungen sind optisch inaktiv. Beim Kochen mit Salzsäure wird es in Benzoesäure und Pseudotropin: $C^8H^{15}NO$, gespalten (s. auch S. 1650). Umgekehrt läßt sich das synthetisch dargestellte Pseudotropin (s. S. 1646)

durch Einwirkung von Benzoylchlorid wieder in Tropacocain verwandeln. Das Pseudotropin bildet, aus Äther kristallisiert, farblose, bei 106 bis 107° schmelzende Nadeln, welche sehr leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Das Pseudotropin siedet bei 237 bis 238°. Das Pseudotropingoldchlorid: $C^8H^{15}NO, HCl + AuCl^3$, bildet gelbe, bei 225° schmelzende Blättchen. Das Pseudotropinplatinchlorid: $(C^8H^{15}NO, HCl)^2 PtCl^4 + 4H^2O$, kristallisiert in glänzenden, orangeroten, in Wasser ziemlich leicht löslichen, monoklinen Tafeln.



Tropacocain.

Tropacocainhydrochlorid: $C^{15}H^{19}NO^2, HCl$.

Molekulargewicht: 281,5 (*281,63 O = 16*).

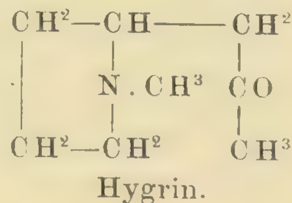
(In 100 Tln., $C^{15}H^{19}NO^2$: 87,04; HCl: 12,96).

Das Tropacocainhydrochlorid bildet farblose, nadelförmige oder tafelförmige, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 271° schmelzende Kristalle. Die wässerige Lösung reagiert neutral. Kaliumdichromat erzeugt bei Gegenwart von Salzsäure einen gelben Niederschlag. Versetzt man die Lösung von 0,1 g Tropacocainhydrochlorid in 1 ccm Wasser mit 2 Tropfen Salpetersäure, so scheiden sich allmählich breite, nadelförmige Kristalle von Tropacocainnitrat aus.

Prüfung. Die Reinheit des Tropacocainhydrochlorids ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit und die neutrale Löslichkeit in Wasser. 0,1 g löse sich in 1 ccm reiner Schwefelsäure ohne Färbung. Wird 0,1 g Tropacocainhydrochlorid in 5 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure gelöst, so trete auf Zusatz von 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) eine Violettfärbung ein, die bei Abschluß von Staub innerhalb einer halben Stunde kaum an Intensität verliert (fremde Cocabasen).

Roh-Hygrin wird ein flüssiges Alkaloidgemisch benannt, welches sich in geringer Menge neben Cocain in den Cocablättern, besonders in den peruanischen Cuskoblättern (0,2 Proz.) findet. Das Roh-Hygrin bildet ein dickflüssiges, braungelb gefärbtes, stark alkalisch reagierendes Öl von nicotin- und trimethylaminartigem Geruche. Durch Kochen mit Salzsäure werden die darin enthaltenen Basen nicht zersetzt. C. Liebermann isolierte aus dem Roh-Hygrin durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck das Hygrin: $C^8H^{15}NO$, das Cuskhygrin: $C^{13}H^{24}N^2O$, und eine Base der Formel $C^{14}H^{24}N^2O$.

Das **Hygrin**: $C^8H^{15}NO$, Methyl-, Acetonyl-Pyrrolidin, bildet eine bei 92 bis 94° (20 mm Druck) siedende Flüssigkeit. Linksdrehend. Das Hygrin-Oxim: $C^8H^{15}N:N.OH$, kristallisiert in Nadeln oder Blättchen, die bei 116 bis 120° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther sind. Durch Chromsäure wird das Hygrin zu Hygrinsäure: $C^6H^{11}NO^2$, oxydiert. Letztere schmilzt wasserfrei bei 164°. Die Hygrinsäure ist ein Abkömmling des Pyrrolidins (s. S. 1516).



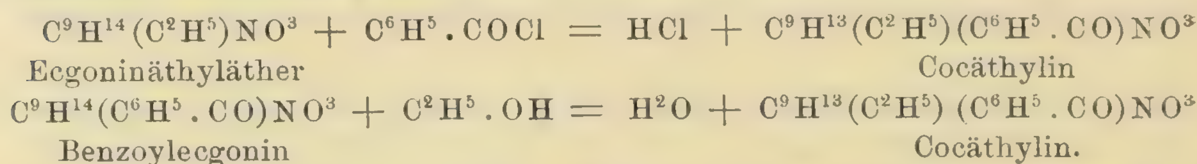
Hygrin.

Das **Cuskhygrin**: $C^{13}H^{24}N^2O$, ist ein farbloses, in Wasser leicht lösliches, schwach riechendes Öl, welches bei 185° (32 mm Druck) siedet. Dasselbe ist optisch inaktiv. Es verbindet sich mit Wasser zu einem in farblosen, bei 41 bis 42° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Hydrat: $C^{13}H^{24}N^2O$

$+ 3^1/_2 H^2O$. Das Nitrat des Cuskhygrins ist gut kristallisierbar. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Cuskhygrin Hygrinsäure.

Die neben dem Cuskhygrin in den Cocablättern vorkommende Base $C^{14}H^{24}N^2O$ ist ebenfalls eine Flüssigkeit, die bei 215° (50 mm Druck) siedet. Verbindet sich mit 2 Mol. Halogenwasserstoff zu Salzen.

Homologe des Cocains werden gebildet durch Behandeln der Äther des Ecgonins (s. synthetisches Cocain) mit Benzoylchlorid oder durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Benzoylecgonin in den betreffenden Alkoholen, z. B.:



$$C^9H^{14}(C^2H^5)NO^3 + C^6H^5.COCl = HCl + C^9H^{13}(C^2H^5)(C^6H^5.CO)NO^3$$
Ecgoninäthyläther — Cocäthylin

$$C^9H^{14}(C^6H^5.CO)NO^3 + C^2H^5.OH = H^2O + C^9H^{13}(C^2H^5)(C^6H^5.CO)NO^3$$
Benzoylecgonin — Cocäthylin.

Das Cocäthylin oder der Benzoylecgoninäthyläther: $C^{18}H^{23}NO^4$, welcher von Günther im Rohcocain beobachtet wurde, bildet glasglänzende, bei 108 bis 109° schmelzende Prismen; der entsprechende Propyläther: $C^{19}H^{25}NO^4$, flache, bei 78 bis 79° schmelzende Prismen; der Isobutyläther: $C^{20}H^{27}NO^4$, kurze, bei 61 bis 62° schmelzende Prismen.

Ob die von Hesse als Isococamin, Homococamin und Homoisococamin bezeichneten amorphen Basen wirklich in den Cocablättern existieren, ist noch zweifelhaft.

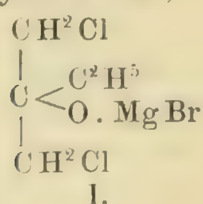
Außer den Cocabasen ist in den Cocablättern amorphe, durch Eisenchlorid blaugrün gefärbt werdende Cocagerbsäure, sowie Cocawachs enthalten. In den ostindischen Cocablättern soll Cocetin: $C^{17}H^{22}O^{10} + 2H^2O$, ein dem Quercetin ähnlicher Stoff, in einer Bolivia-Coca Carotin (s. dort) vorkommen. Das Wachs der japanischen Cocablätter enthält nach O. Hesse β-Cerotinon: $C^{53}H^{106}O$, ein Keton, welches in weißen, bei 66° schmelzenden Blättchen kristallisiert, Cerin (s. S. 668) und die Myristinsäure- und Palmitinsäureäther des β-Amyrins (s. S. 1432).

In dem ätherischen Öle der Cocablätter findet sich Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$ (Schimmel u. Co.).

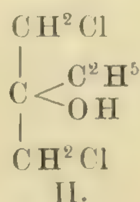
Ersatzpräparate für das Cocain.

Zu den Präparaten, welche als Ersatz des Cocains als lokales Anästhetikum zum arzneilichen Gebrauch empfohlen sind, zählt das Stovain (s. S. 767), das Anästhesin (s. S. 1149), das Orthoform (s. S. 1185), das Orthoform-Neu (s. S. 1186), das Eucain A und das Eucain B (s. S. 1510), das Alypin, das Novocain, das Nirvanin u. a.

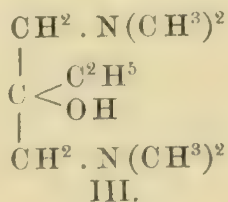
Alypin: $C^{16}H^{26}N^2O^2, HCl$, Benzoyl-, Tetramethyldiamido-, Äthylisopropylalkoholhydrochlorid. Zur Darstellung dieser Verbindung läßt man zunächst Dichloraceton: $CH^2Cl—CO—CH^2Cl$, auf Magnesiumäthylbromid: $C^2H^5.MgBr$, in ätherischer Lösung einwirken und führt alsdann das Reaktionsprodukt (I) nach dem Verjagen des Äthers durch verdünnte Salzsäure in Äthyldichlorhydrin (II) über. Letzteres wird hierauf durch Erhitzen mit Dimethylamin in die Verbindung (III) verwandelt und diese schließlich durch Benzoylchlorid in Alypin (IV) übergeführt (Bayer u. Co.):



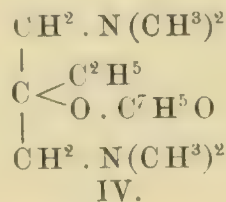
I.



II.



III.

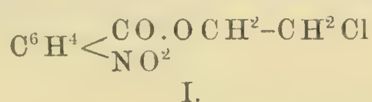
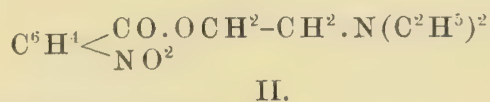


IV.

Das freie Alypin bildet ein farbloses, stark alkalisch reagierendes, in Wasser nur wenig lösliches Öl. Das Alypinhydrochlorid, das Alypin des Handels, ist ein weißes, kristallinisches, in Wasser und Alkohol leicht lösliches Pulver, welches bei 169° schmilzt. Die wässerige Lösung desselben besitzt neutrale Reaktion. In der wässerigen Lösung des Alypinhydrochlorids (1 : 100) ruft Kaliumdichromatlösung eine gelbe, kristallinische Fällung hervor, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Kaliumpermanganatlösung bewirkt eine violette, kristallinische Fällung, die aber bald eine Zersetzung erleidet.

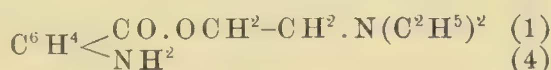
Alypinnitrat: $C^{16}H^{26}N^2O^2$, HNO^3, ist dem Alypinhydrochlorid ähnlich; es schmilzt bei 163°.

Novocain: $C^{13}H^{20}N^2O^2$, HCl, Para-Amidobenzoesäure-Diäthylamidoäthylätherhydrochlorid. Zur Darstellung dieser Verbindung wird zunächst Äthylenchlorhydrin: $C^2H^4(OH)Cl$, mit Para-Nitrobenzoylchlorid: $C^6H^4(NO^2)CO.Cl$, auf 120 bis 125° erhitzt und das Reaktionsprodukt (I) alsdann einen Tag lang mit Diäthylamin unter Druck bei 100 bis 120° behandelt. Die hierbei gebildete Nitroverbindung (II) wird schließlich durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in die entsprechende Amidoverbindung, das Novocain (III), übergeführt (Höchster Farbwerke):

$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.OCH^2-CH^2Cl\\NO^2\end{matrix} \qquad C^6H^4<\begin{matrix}CO.OCH^2-CH^2.N(C^2H^5)^2\\NO^2\end{matrix}$$

I. II.



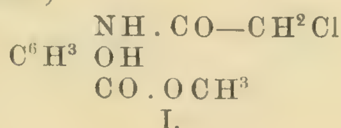
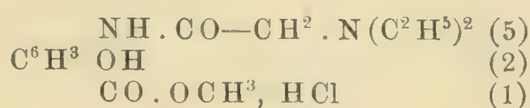
$$C^6H^4<\begin{matrix}CO.OCH^2-CH^2.N(C^2H^5)^2 & (1)\\NH^2 & (4)\end{matrix}$$

III.

Das Novocain bildet farblose, bei 156° schmelzende, feine Nadeln, welche leicht in Wasser mit neutraler Reaktion löslich sind. Kalilauge scheidet aus der wässerigen Lösung (1 : 10) die freie Base als ein farbloses, allmählich kristallinisch erstarrendes Öl ab. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Novocain und Quecksilberchlorür schwärzt sich beim Befeuchten mit verdünntem Alkohol. Wird die Lösung von 0,1 g Novocain in 5 ccm Wasser mit 2 Tropfen Salzsäure und 2 Tropfen Natriumnitritlösung (1 : 10) versetzt und das Gemisch in eine Lösung von 0,2 g β-Naphtol in 1 ccm Natronlauge und 9 ccm Wasser eingetragen, so entsteht ein scharlachroter Niederschlag.

Prüfung. Die Reinheit des Novocains ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die Flüchtigkeit und die neutrale Reaktion der wässerigen Lösung. 0,1 g Novocain löse sich in 1 ccm reiner Schwefelsäure, sowie in 1 ccm Salpetersäure ohne Färbung. Wird die Lösung des Novocains (0,1 g) in 5 ccm Wasser und 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure mit 5 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) versetzt, so trete sofort Entfärbung ein: Cocain.

Nirvanin: $C^{14}H^{20}N^2O^4$, HCl, Diäthylglycocoll-Para-Amidooxybenzoesäuremethylätherhydrochlorid. Zur Gewinnung dieser Verbindung läßt man zunächst auf den in Benzol gelösten Para-Amidosalicylsäuremethyläther: $C^6H^3(NH^2)(OH)CO.OCH^3$, Chloracetylchlorid: $CH^2Cl-COCl$, einwirken, destilliert alsdann das Benzol ab und behandelt das hierbei abgeschiedene Reaktionsprodukt (I) mit alkoholischer Diäthylaminlösung unter Druck, wodurch direkt das Nirvanin (II) gebildet wird (Höchster Farbwerke):

$$C^6H^3\begin{matrix}NH.CO-CH^2Cl\\OH\\CO.OCH^3\end{matrix} \qquad C^6H^3\begin{matrix}NH.CO-CH^2.N(C^2H^5)^2 & (5)\\OH & (2)\\CO.OCH^3, HCl & (1)\end{matrix}$$

I. II.

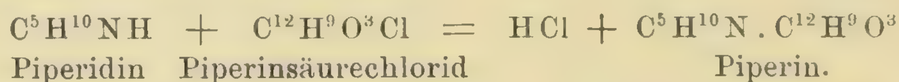
Das Nirvanin kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei 185° schmelzenden Prismen, die sich leicht in Wasser mit neutraler Reaktion lösen. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung violette Färbung hervor.

Piperin: $C^{17}H^{19}NO^3$.

Das von Oerstedt i. J. 1819 entdeckte Piperin findet sich in den unreifen und den reifen Früchten des *Piper nigrum* (6 bis 8 Proz.), in den Fruchtkolben von *Chavica officinarum* und *Ch. Roxburgii*, dem sogenannten langen Pfeffer, und in den Früchten von *Cubeba Clusii* und *C. Lowong* (Stenhouse). Die Beeren von *Schinus mollis* enthalten nach Spica kein Piperin; ob die Rinde von *Liriodendron tulipifera* Piperin enthält, ist zweifelhaft.

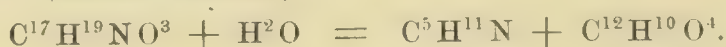
Zur Darstellung des Piperins extrahiert man den zerkleinerten weißen Pfeffer mit Alkohol von 90 bis 91 Proz., destilliert den Alkohol von den Auszügen ab und behandelt den extraktartigen Rückstand zur Entfernung von Harz usw. mit kalter Kalilauge. Das zurückbleibende Rohpiperin wird mit Wasser gewaschen[1]) und durch wiederholte Umkristallisation aus heißem Alkohol, nötigenfalls unter Zusatz von etwas Tierkohle, gereinigt.

Synthetisch wird das Piperin, welches als Piperinoyl-Piperidin zu betrachten ist, durch Erwärmen von Piperidin mit Piperinsäurechlorid in Benzollösung gebildet (Rügheimer):

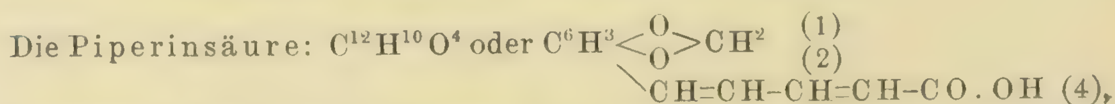


$$\underset{\text{Piperidin}}{C^5H^{10}NH} + \underset{\text{Piperinsäurechlorid}}{C^{12}H^9O^3Cl} = HCl + \underset{\text{Piperin.}}{C^5H^{10}N.C^{12}H^9O^3}$$

Das Piperin kristallisiert in farblosen, glänzenden, bei 128 bis 129° schmelzenden, vierseitigen monoklinen Prismen, die im reinen Zustande fast geschmacklos sind, im unreinen Zustande, sowie in alkoholischer Lösung aber brennend scharf schmecken. Das Piperin reagiert nicht alkalisch und ist optisch inaktiv. In Wasser ist es nur sehr wenig löslich, reichlicher wird es von Alkohol (1 : 30), besonders in der Siedehitze (1 : 1), gelöst. Auch in Äther, Chloroform und Benzol ist dasselbe löslich. Das Piperin ist nur eine sehr schwache Base; verdünnte Mineralsäuren lösen es daher nur wenig, und zwar ohne sich damit zu Salzen zu verbinden. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bald in Dunkelbraun und allmählich in Grünbraun übergeht. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in ein orangerotes Harz, welches sich in wässerigem Ätzkali mit blutroter Farbe löst. Durch längeres Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge (1 Tl. Piperin, 1 Tl. Kalihydrat, 5 Tle. Alkohol, 24 Stunden am Rückflusskühler gekocht) wird das Piperin gespalten in Piperidin: $C^5H^{11}N$ (s. S. 1507) und in Piperinsäure, $C^{12}H^{10}O^4$ (Babo, Keller):



$$C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O = C^5H^{11}N + C^{12}H^{10}O^4.$$



Die Piperinsäure: $C^{12}H^{10}O^4$ oder $C^6H^3\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!CH^2 \; {}^{(1)}_{(2)}$ $\diagdown CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CO.OH$ (4), durch Salzsäure aus ihrem Kaliumsalz (s. oben) abgeschieden, kristallisiert aus Alkohol in hellgelben, verfilzten, bei 216 bis 217° schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leichter

---

[1]) Zur Bestimmung des Piperins im Pfeffer erschöpft man 10 g Pfefferpulver im Soxhletschen Apparate mit Alkohol, löst das nach obigen Angaben aus dem Extrakt durch Kalilauge usw. abgeschiedene Rohpiperin in Alkohol oder Petroleumäther, verdunstet die Lösung in einem gewogenen Kölbchen und wägt den Rückstand nach dem Trocknen bei 100°. Das Resultat ist nur ein annäherndes.

löslich in siedendem Alkohol sind. Synthetisch wird die Piperinsäure nach M. Scholtz durch 6stündiges Kochen von 1 Tl. Piperonal-Acroleïn, 1 Tl. wasserfreien Natriumacetats und 4 Tln. Essigsäureanhydrid erhalten. Das hierzu erforderliche Piperonal-Acroleïn: $C^6H^3<^O_O>CH^2 . CH=CH-CH:O$, resultiert, wenn eine Mischung von 10 Tln. Piperonal (s. S. 1140), 15 Tln. Acetaldehyd, 900 Tln. Wasser und 10 Tln. Natronlauge von 10 Proz., unter zeitweiligem Umschütteln 48 Stunden sich selbst überlassen wird; gelbe, bei 70° schmelzende Blättchen. Auch durch Kondensation des Piperonal-Acroleïns mit Malonsäure entsteht, unter Abspaltung von CO^2, Piperinsäure. Mit naszierendem Wasserstoff verbindet sich die Piperinsäure zu α- und β-Hydropiperinsäure: $C^{12}H^{12}O^4$, welche als α-Verbindung in farblosen, bei 78° schmelzenden Nadeln, als β-Verbindung in dünnen, bei 131° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Wird die Lösung von 1 Tl. piperinsaurem Kalium in 24 Tln. heißen Wassers mit 2 Tln. Kaliumpermanganat, gelöst in 40 Tln. Wasser, nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des gebildeten Manganniederschlages destilliert, so geht mit den Wasserdämpfen Piperonal (Methylen-Protocatechualdehyd): $C^8H^6O^3$, s. S. 1140, über. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Piperinsäure mit blutroter Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird sie in Protocatechusäure (s. S. 1191), Essigsäure und Oxalsäure verwandelt.

Als **Piperovatin:** $C^{16}H^{21}NO^4$, wird von Dunstan und Garnett ein dem Piperin ähnliches Alkaloid bezeichnet, welches in den Blättern, den Stengeln und in der Wurzel von *Piper ovatum* vorkommt. Es bildet feine Nadeln, die in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich sind und unter Zersetzung bei 123° schmelzen. Es wirkt als Herzgift.

In naher Beziehung zu dem Piperovatin scheint das Pellitorin des *Anacyclus pyrethrum* zu stehen (Dunstan, Garnett).

Arecanußbasen.

Die Areca- oder Betelnüsse, die Samen der ursprünglich auf den Sundainseln einheimischen, jetzt auch in Vorder- und Hinterindien und auf den Philippinen kultivierten Arecapalme, *Areca Catechu*, enthalten etwa 15 Proz. Gerbstoff, 14 Proz. Fett (s. S. 711), Farbstoffe usw., 0,1 Proz. Arecain, 0,07 bis 0,1 Proz. Arecolin, geringe Mengen von Cholin (s. S. 771), Guvacin, Arecaidin, sowie eines, dem Guvacin ähnlichen, bisher nicht näher bekannten Alkaloids. Das Mengenverhältnis der Einzelbasen ist in den Arecanüssen kein konstantes (E. Jahns).

Die gepulverten Samen werden zur Gewinnung der Alkaloide mit Wasser, dem auf 1 kg Samen 2 g Schwefelsäure zugesetzt sind, 3 mal kalt ausgezogen, die filtrierten Auszüge bis auf das Gewicht der angewendeten Samen eingedampft und hieraus, nach dem Erkalten und Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, die Alkaloide mit Wismutjodid-Jodkalium, unter Vermeidung eines Überschusses, ausgefällt. Der entstandene rote Niederschlag wird alsdann nach dem Absetzen abfiltriert, ausgewaschen und mit Baryumcarbonat und Wasser gekocht. Die abfiltrierte Alkaloidlösung wird hierauf auf ein kleines Volum eingedampft, mit Ätzbaryt versetzt und sofort mit Äther, welcher nur das Arecolin aufnimmt, ausgeschüttelt. Die rückständige Flüssigkeit wird sodann mit Schwefelsäure neutralisiert, daraus, nach dem Filtrieren, durch Silbersulfat das Jod ausgefällt, die Schwefelsäure durch Barytwasser und darauf folgendes Einleiten von CO^2 der Baryt beseitigt und die so erzielte Lösung der freien Alkaloide zur Trockne verdampft. Beim Behandeln des Rückstandes mit kaltem, absolutem Alkohol wird Cholin

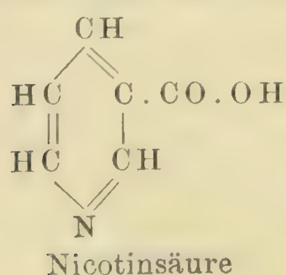
gelöst, wogegen das Guvacin, Arecaidin und Arecain ungelöst bleiben. Zur Trennung der letzteren Basen suspendiert man sie in absolutem Methylalkohol und leitet trockenes Chlorwasserstoffgas bis zur Sättigung ein. Hierdurch wird Arecaidin in Arecolin verwandelt, welches als Hydrochlorid in Lösung geht, wogegen die Hydrochloride des Arecains und Guvacins ungelöst bleiben. Die durch Ag^2CO^3 aus diesen Hydrochloriden frei gemachten Basen sind durch oft wiederholtes Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol zu trennen. Hierbei wird das schwer lösliche Guvacin zunächst ausgeschieden, während Arecain in den Mutterlaugen verbleibt.

Arecolin: $C^8H^{13}NO^2$, bildet eine farblose, geruchlose, ölige, stark alkalisch reagierende, gegen 220° siedende Flüssigkeit, die in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform in jedem Verhältnis löslich ist. Die Salze desselben sind meist kristallisierbar. Die allgemeinen Alkaloidreagenzien, mit Ausnahme von Platinchlorid und Gerbsäure, bewirken Fällungen. Quecksilberchloridlösung ruft zunächst eine weiße Ausscheidung hervor, die in einem Überschuß des Fällungsmittels löslich ist. Bei längerer Aufbewahrung scheiden sich jedoch aus dieser Lösung allmählich farblose, durchsichtige Kristalle eines Quecksilberchloriddoppelsalzes aus. Durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150° wird das Arecolin in CH^3Cl und Arecaidin: $C^7H^{11}NO^2$, gespalten, umgekehrt kann das Arecaidin durch Methylierung (s. oben) wieder in Arecolin verwandelt werden.

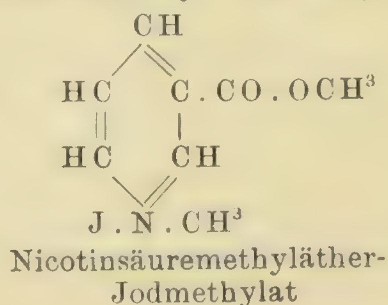
Das Arecolinhydrobromid: $C^8H^{13}NO^2, HBr$, kristallisiert aus Alkohol in luftbeständigen, bei 170° schmelzenden Prismen. Das Arecolin wirkt bandwurmtreibend. Die wässerige Lösung des Arecolinhydrobromids (1 : 20) werde durch Platinchlorid-, Quecksilberchlorid- (s. oben) und Gerbsäurelösung, sowie durch Kalilauge nicht gefällt.

Arecaidin: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, bei 223 bis 224° schmelzende, dicke Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, wenig löslich in starkem Alkohol, unlöslich in Äther und in Chloroform sind. Das Arecaidin, welches den Charakter einer schwachen einbasischen Säure trägt, wirkt reduzierend. Durch Reduktion mit Natrium in heißer alkoholischer Lösung wird es in Dihydroarecaidin: $C^7H^{13}NO^2 + H^2O$ (Methyl-β-Piperidincarbonsäure), welche wasserfrei bei 162 bis 163° schmilzt, verwandelt.

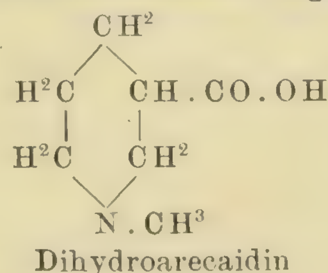
Zur Synthese des Arecaidins, welches als Methyltetrahydronicotinsäure anzusprechen ist, wird Trigonellin oder das Jodmethylat des Nicotinsäuremethyläthers (s. S. 1501) 1 bis 2 Tage mit Zinn und Salzsäure erhitzt, das Reduktionsprodukt alsdann durch H^2S von Zinn befreit, die Lösung hierauf etwas eingedampft und mit Ag^2O behandelt. Die abermals filtrierte Flüssigkeit wird hierauf durch H^2S von Silber befreit und die so erzielte Lösung der freien Säuren schließlich zur Trockne verdampft. Aus diesem Verdampfungsrückstand extrahiert Chloroform die Methyl-Hexahydronicotinsäure, welche mit dem Dihydroarecaidin identisch ist. Behandelt man alsdann das Ungelöste mit absolutem Alkohol, so bleibt die mit dem Arecaidin identische Methyl-Tetrahydronicotinsäure ungelöst:



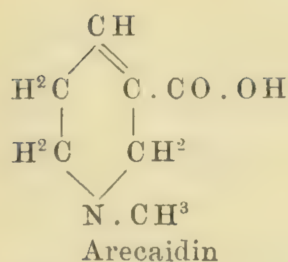
Nicotinsäure

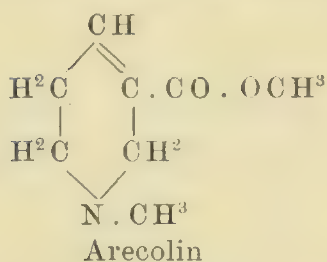


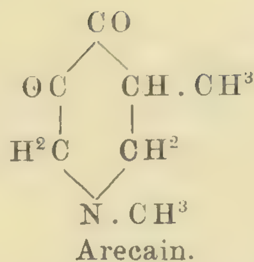
Nicotinsäuremethyläther-Jodmethylat



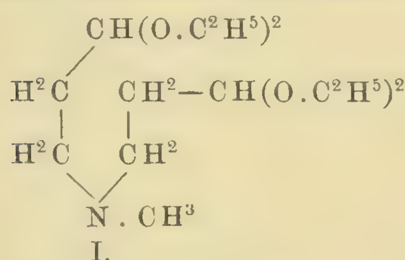
Dihydroarecaidin

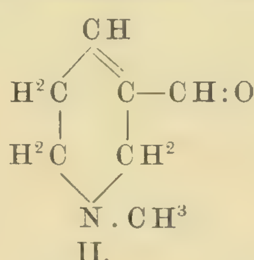

Arecaidin

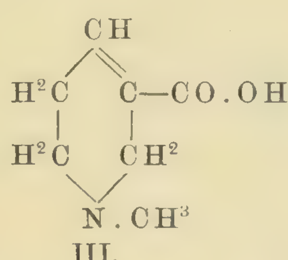

Arecolin


Arecain.

Eine weitere Synthese des Arecaidins, welche die Stelle, an der sich die doppelte Bindung im Pyridinkern befindet, feststellte, ist von Wohl und Johnson ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurde Acroleïn: $CH^2=CH-CH:O$, durch Einwirkung von Alkohol und Chlorwasserstoff in Chlorpropionacetal: $CH^2Cl-CH^2-CH(O.C^2H^5)^2$, verwandelt und dieses mit Methylamin, gelöst in Benzol, auf 125° erhitzt. Die hierbei gebildete Base (I) geht durch Behandlung mit rauchender Salzsäure bei 0° in das bei 194,5° schmelzende Hydrochlorid des Arecaidinaldehyds (II) über, welches schließlich durch Oxydation in Arecaidin (III) übergeführt wird:


I.


II.


III.

Guvacin: $C^6H^9NO^2$, bildet farblose, luftbeständige, bei 271 bis 272° schmelzende, glänzende Kristalle, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Weingeist, unlöslich in absolutem Alkohol, Äther und Chloroform sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung tief rot. Das Guvacin zeigt neutrale Reaktion, liefert jedoch mit Säuren gut kristallisierende Salze. Es ist eine sekundäre Base. Wird das Guvacin in methylalkoholischer Lösung mit Natrium und methylschwefelsaurem Kalium auf 150° erhitzt, so geht es in Methylguvacin: $C^6H^8O^2.N.CH^3$, welches mit Arecain identisch ist, über. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Guvacin β-Picolin: $C^5H^4(CH^3)N$.

Arecain: $C^7H^{11}NO^2 + H^2O$, bildet farblose, luftbeständige, neutral reagierende Kristalle (aus Alkohol von 60 Proz.). Sie sind leicht löslich in Wasser und in verdünntem Alkohol, fast unlöslich in absolutem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Wasserfrei schmilzt es unter Aufschäumen bei 213°. Das Arecain bildet leicht lösliche, sauer reagierende Salze. Es ist, ebenso wie das Arecaidin und Guvacin, physiologisch unwirksam.

Paucin: $C^{27}H^{39}N^5O^5 + 6\frac{1}{2}H^2O$, wird ein Alkaloid genannt, welches in den Pauconnüssen, den Früchten der im Kongogebiet vorkommenden *Pentaclethra macrophylla*, vorkommt. Das Paucin, dessen Darstellungsweise nicht veröffentlicht ist, bildet gelbe, bei 126° schmelzende Blättchen, welche in Äther und in Chloroform nicht löslich sind. Es läßt sich aus heißem Wasser und heißem Weingeist umkristallisieren, indessen tritt dabei unter Grünfärbung Zersetzung ein. Die Lösung des Alkaloids in Natronlauge färbt sich rasch braunrot. Das Paucinchlorhydrat: $C^{27}H^{39}N^5O^5, 2HCl + 6H^2O$, bildet weiße, bei 246° schmelzende, wetzsteinartige Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid grün gefärbt wird. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure auf 150°, sowie beim Kochen mit Kalilauge wird Dimethylamin abgespalten (E. Merck).

Sinapin: $C^{16}H^{25}NO^{6}$ oder $N(CH^{3})^{3} \begin{cases} C^{2}H^{4}O \,.\, C^{11}H^{11}O^{4} \\ OH \end{cases}$. Das Sinapin findet sich als saures Sulfat: $C^{16}H^{24}NO^{5}, HSO^{4} + 2H^{2}O$, in den Samen von *Sinapis nigra* und, wie es scheint, auch von *Turritis glabra* (Henry und Garot, Gadamer). Dasselbe ist dagegen nicht präexistierend in dem Samen des weißen Senfs, *Sinapis alba*, enthalten (Gadamer), sondern tritt erst auf als Zersetzungsprodukt des darin enthaltenen Glycosids Sinalbin: $C^{30}H^{42}N^{2}S^{2}O^{15}$ (s. dort).

Zur Darstellung des Sinapins wird fein gepulverter, entölter, schwarzer Senf mit siedendem Alkohol von 85 Proz. extrahiert, die Auszüge werden heiß koliert und wird der Rückstand hierauf heiß abgepreßt. Nachdem sich diese Auszüge beim Erkalten geklärt haben, filtriert man sie, befreit dann die Flüssigkeit durch Destillation von Alkohol und stellt den von der darauf schwimmenden Ölschicht befreiten Destillationsrückstand, nach Zusatz von etwas Rhodankaliumlösung, zur Kristallisation beiseite. Die nach etwa achttägigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle werden von der dickflüssigen Mutterlauge möglichst durch Absaugen befreit, nach dem Anfeuchten mit Alkohol gepreßt und endlich aus siedendem Alkohol unter Anwendung von etwas Tierkohle umkristallisiert.

Im freien Zustande ist das Sinapin wegen seiner leichten Zersetzbarkeit nicht rein zu erhalten. Die Salze desselben, von denen das Rhodanid, Bromid, Jodid, Sulfat und Nitrat gut kristallisieren, sind ungefärbt; sie sind beständiger als die freie Base. Ihre Lösung färbt sich auf Zusatz von Ätzalkalien, infolge der Abscheidung der freien Base, sofort gelb.

Das Sinapinrhodanid: $C^{16}H^{24}NO^{5}$, $CNS + H^{2}O$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, sternförmig gruppierte oder zu Warzen vereinigte, feine Prismen, welche bitteren Geschmack besitzen und bei 178° schmelzen. In Wasser und in Alkohol ist es, besonders in der Wärme, leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther und Schwefelkohlenstoff. Die Lösungen werden durch Eisenoxydsalze rot gefärbt. Die wässerige Lösung des rhodanwasserstoffsauren Sinapins, ebenso wie die der freien Base, wird durch Kochen mit Ätzalkalien zersetzt, indem sich Cholin: $C^{5}H^{15}NO^{2}$ (Sinkalin, s. S. 771), und Sinapinsäure: $C^{11}H^{12}O^{5}$, bildet (v. Babo, Hirschbrunn):

$$C^{16}H^{25}NO^{6} + H^{2}O = C^{5}H^{15}NO^{2} + C^{11}H^{12}O^{5}.$$

Die Sinapinsäure bildet kleine, farblose, bei 191 bis 192° schmelzende Kristalle, die sich schwer in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, nicht in Äther lösen. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat scheint Pyrogallol gebildet zu werden. Bei der Oxydation geht die Acetylverbindung der Sinapinsäure in Acetyl-Syringasäure über, aus welcher durch Verseifung mit Barytwasser die Syringasäure, Dimethylgallussäure: $C^{6}H^{2}(OH)(O\,.\,CH^{3})^{2}{-}CO\,.\,OH$ (s. Syringin), erhalten werden kann. Die Sinapinsäure ist daher als Dimethyl-Pyrogallol-Acrylsäure: $C^{6}H^{2}(OH)(O\,.\,CH^{3})^{2}{-}CH{=}CH{-}CO\,.\,OH$, anzusehen (Gadamer).

Senecionin und **Senecin** sind zwei bisher wenig bekannte Alkaloide, welche in *Senecio vulgaris* in geringer Menge vorkommen sollen. Zur Darstellung dieser Basen wird das mit Ammoniak durchfeuchtete Pflanzenpulver mit Chloroform erschöpft, die Chloroformlösung mit stark verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, letztere Lösung wieder mit Ammoniak alkalisch gemacht und von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand wird mit Alkohol von

80 Proz. in der Kälte behandelt und das Ungelöste aus heißem, absolutem Alkohol umkristallisiert. Hierbei scheidet sich das Senecionin aus, während das Senecin in den Mutterlaugen verbleibt. Zur Gewinnung des Senecins werden die eingedampften Mutterlaugen mit Äther extrahiert und das Gelöste, behufs weiterer Reinigung, in das Tartrat übergeführt (Grandval, Lajoux).

Das Senecionin: $C^{16}H^{25}NO^{6}$ (?), bildet rhombische Tafeln, die sich wenig in Äther und in Alkohol (0,64 : 100), leicht in Chloroform lösen. Aus einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium scheidet Senecionin Berlinerblau ab. Seine Salze sind nicht kristallisierbar.

Das Senecin ist in Äther leicht löslich und kristallisiert daraus in Schuppen. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch Senecin zunächst gelb, dann rotbraun gefärbt; Salpetersäure färbt sich violett; Vanadinschwefelsäure violettbraun.

Senecifolin: $C^{18}H^{27}NO^{8}$. Die in Südafrika wachsende giftige Komposite *Senecio latifolia* enthält zwei Alkaloide: Senecifolin und Senecifolidin, und zwar vor der Blüte 1,2 Proz., in der Reifezeit 0,49 Proz. Zur Darstellung derselben wird das alkoholische Extrakt der Pflanze mit Salzsäure von 2 Proz. behandelt, die filtrierte saure Lösung alsdann zunächst mit Äther und hierauf, nach Zusatz von Ammoniak, mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroformlösung, welche die Alkaloide enthält, wird dann mit Salzsäure von 2 Proz. geschüttelt, die saure Lösung abermals mit Ammoniak alkalisiert und von neuem mit Chloroform behandelt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Alkaloidrückstand wird hierauf mit Salpetersäure von 1 Proz. neutralisiert und das gebildete Nitrat nach dem Trocknen aus Alkohol umkristallisiert. Hierbei scheidet sich das Nitrat des Senecifolins in Kristallen aus, während das des Senecifolidins in Lösung bleibt.

Das Senecifolin bildet rhombische, bei 194 bis 195° schmelzende Tafeln, die in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Rechtsdrehend. Das Nitrat, Hydrochlorid, Hydrojodid und Golddoppelsalz des Senecifolins sind kristallisierbar. In alkoholischer Lösung zerfällt es durch Schwefelsäure in Senecifolsäure: $C^{10}H^{16}O^{6}$, die in rhombischen, bei 198 bis 199° schmelzenden Tafeln kristallisiert, und in Senecifolinin: $C^{8}H^{11}NO^{2}$, dessen Hydrochlorid sich in rhombischen, bei 168° schmelzenden Prismen ausscheidet.

Senecifolidin: $C^{18}H^{25}NO^{7}$, bildet farblose, rhombische, bei 212° schmelzende Tafeln, welche in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Linksdrehend. Das Nitrat kristallisiert in rhombischen Prismen; das Hydrochlorid ist zerfließlich (H. E. Watt).

Chrysanthemin: $C^{14}H^{28}N^{2}O^{3}$, kommt in den Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insektenpulver) vor. Zur Darstellung desselben wird das Insektenpulver mit heißem Wasser ausgezogen, der genügend konzentrierte Auszug mit Bleiacetat und Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch $H^{2}S$ von Blei befreit und die Essigsäure durch Eindampfen mit verdünnter Schwefelsäure entfernt. Aus der mit Tierkohle entfärbten Flüssigkeit wird hierauf das Alkaloid durch Kaliumwismutjodid ausgefällt, der rote Niederschlag ausgewaschen, in Wasser suspendiert und mit $H^{2}S$ zerlegt. Die so erhaltene Alkaloidlösung wird, nach dem Filtrieren, alsdann von Jodwasserstoff durch Eindampfen und Behandeln mit Bleicarbonat, darauf mit Silberoxyd befreit und schließlich im Vakuum verdunstet. Das Chrysanthemin bildet eine sirupartige, über Schwefelsäure kristallinisch erstarrende, alkalisch reagierende, optisch inaktive Masse, welche leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und

Chloroform ist. Dasselbe ist nicht giftig. Seine Salze, von denen saure und neutrale existieren, sind kristallisierbar, jedoch leicht in Wasser löslich.

Durch Oxydationsmittel wird das Chrysanthemin in zerfließliches Oxychrysanthemin: $C^{14}H^{26}N^2O^4$, verwandelt. Durch Erhitzen mit starker Kalilauge wird das Chrysanthemin gespalten in Trimethylamin, Piperidincarbonsäure: $C^5H^{10}N.CO.OH$, CO^2, und γ-Oxybuttersäure (s. S. 559); Oxychrysanthemin liefert unter diesen Bedingungen dieselben Verbindungen, nur tritt an Stelle der γ Oxybuttersäure Bernsteinsäure auf. Beim Kochen mit Säuren wird das Chrysanthemin nicht verändert. Beim Erhitzen mi starker Jodwasserstoffsäure auf 150° werden CH^3J, C^2H^5J, Tetramethylammoniumjodid: $N(CH^3)^4J$, und Methylpiperidincarbonsäure: $C^5H^9(CH^3)N.CO.OH$, gebildet (F. M. Zuco).

Opiumbasen.

Das Opium, der an der Luft eingetrocknete Milchsaft der unreifen Kapseln von *Papaver somniferum*, enthält neben zwei indifferenten Verbindungen, dem Meconoisin: $C^8H^{10}O^2$, und dem Meconin: $C^{10}H^{10}O^4$, eine sehr große Anzahl von Alkaloiden, welche zum größeren Teil an Meconsäure und an Schwefelsäure gebunden sind. Von diesen Opiumbasen sind bisher näher bekannt geworden: Hydrocotarnin, Morphin, Oxydimorphin (Pseudomorphin), Codeïn, Thebain, Laudanin, Codamin, Protopin, Papaverin, Cryptopin, Meconidin, Laudanosin, Rhoeadin, Rhoeagenin, Narcotin, Narceïn, Lanthopin, Tritopin, Xanthalin (?) und Gnoscopin. Von vorstehenden Alkaloiden ist das Morphin stets in größter Menge (10 bis 14 Proz.) in dem Opium enthalten. Die Menge des vorhandenen Narcotins schwankt zwischen 4 und 8 Proz., die des Papaverins zwischen 0,5 und 1 Proz., die des Codeïns zwischen 0,2 und 0,8 Proz., die des Thebains zwischen 0,2 und 0,5 Proz. und die des Narceïns zwischen 0,1 und 0,4 Proz. Die übrigen Basen, welche nicht immer in allen Opiumsorten vorkommen, sind noch in wesentlich geringerer Menge vorhanden, so daß ihre Gewinnung nur da möglich ist, wo sich allmählich große Mengen von Mutterlaugen von der Morphindarstellung ansammeln. Außer obigen Bestandteilen sind in dem Opium noch enthalten wechselnde Mengen von Extraktivstoffen, Fett, Wachs, kautschukartiger Substanz, Harz, Pflanzenschleim, Pflanzeneiweiß, Farbstoff, anorganischen Salzen und Spuren von Zucker. Die giftigste und wirksamste der Opiumbasen ist das Thebain, dann folgen das Narceïn, das Papaverin, das Codeïn und das Morphin.

Von den Opiumbasen stehen das Morphin, Oxydimorphin, Codeïn und Thebain in Beziehung zu dem Phenanthren, wogegen das Narcotin, Narceïn, Papaverin, Laudanosin und vielleicht noch andere Opiumalkaloide Abkömmlinge des Isochinolins sind.

Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3 + H^2O$ oder $C^{17}H^{17}NO(OH)^2 + H^2O$.

Molekulargewicht: 303 (*303,18 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 67,29; H: 6,32; N: 4,62; O: 15,83; H^2O: 5,94.)

Syn.: *Morphinum, Morphinum purum,* Morphium.

Geschichtliches. Im unreinen Zustande war das Morphin als kristallinische Ausscheidung aus Opiumpräparaten bereits im 17. Jahrh. unter dem Namen *Magisterium Opii* bekannt. Im nahezu reinen Zustande wurde dasselbe fast gleichzeitig von Derosne, Seguin und Sertürner in den Jahren 1803 bis 1805 dargestellt. Letzterer, Apotheker in Einbeck, entdeckte i. J. 1805, ohne von den Arbeiten Derosnes und Seguins Kenntnis

zu haben, nicht allein die dem Opium eigentümliche Säure, die Meconsäure, sondern auch eine darin befindliche kristallinische Substanz, deren alkalische Reaktion er i. J. 1806 erkannte. Eine nähere Charakterisierung des Morphins lieferte Sertürner erst am Ende d. J. 1816 in einer Abhandlung „Über das Morphium, die neue salzfähige Grundlage und die Meconsäure als Hauptbestandteile des Opiums", worin er dasselbe als eine alkalische, salzfähige, dem Ammoniak zunächst sich anschließende Grundlage kennzeichnete. Die Zusammensetzung des Morphins ermittelten 1823 Dumas und Pelletier. Mit der Erforschung der Konstitution des Morphins beschäftigten sich Vongerichten, Hesse, Knorr, Pschorr u. a.

Vorkommen. Wie bereits erwähnt, bildet das Morphin die Hauptmenge der basischen Bestandteile des Opiums. Außer in dem Milchsaft der unreifen Kapseln der weiß, rot, blau und lila blühenden Spielarten von *Papaver somniferum* kommt es auch in geringer Menge, neben anderen Opiumbasen, in allen anderen Teilen dieser Pflanze, z. B. in den Blättern, Stengeln und Samen, jedoch nur unmittelbar vor der Reife, vor. In dem Maße, wie der Reifungsprozeß der Mohnpflanze vorschreitet, verschwindet auch der darin enthaltene Milchsaft und mit diesem auch der Gehalt an Morphin, so daß die reifen Mohnköpfe kaum noch Morphin enthalten. Nach A. Malin enthalten die reifen Mohnköpfe 0,018 Proz. Morphin und 0,028 Proz. Narcotin + Codeïn, die unreifen Mohnköpfe dagegen 0,02 bis 0,05 Proz. Morphin und 0,0115 Proz. Narcotin + Codeïn. Die Mohnsamenpreßkuchen enthalten nach Mach keine Opiumalkaloide.

Der Morphingehalt des Opiums ist je nach dessen Herkunft ein verschiedener. Das zu pharmazeutischen Zwecken verwendete kleinasiatische Opium (Smyrnaer, konstantinopolitanisches Opium) enthält 10 bis 17 Proz. Morphin, das persische 6 bis 16 Proz., das chinesische 4 bis 11 Proz., das ostindische 7 bis 10 Proz., das ägyptische 6 bis 8 Proz., das algerische 7 bis 11,5 Proz., das deutsche 6,7 bis 22 Proz. Das 1905 in Dahlem gewonnene Opium enthielt 8,46 bis 10,87 Proz., das 1906 daselbst gewonnene 10,84 bis 13,4 Proz. Morphin (H. Thoms). Ob sich das Morphin auch in den Blättern und den Kapseln von *Papaver orientale* (Petit) findet, ist noch zweifelhaft. *Papaver Rhoeas* enthält kein Morphin (Hesse), ebensowenig kommt dasselbe in *Eschscholtzia californica* vor (E. Schmidt). Die von Bardet und Adrian für Morphin angesprochene Eschscholtziabase ist Protopin. Auch das Alkaloid der *Argemone mexicana*, welches von Charbonnier und Peckolt für Morphin gehalten wurde, besteht nach Schlotterbeck aus Protopin. Dagegen soll das von Williamson aus dem wilden amerikanischen Hopfen isolierte, als Hopeïn bezeichnete Alkaloid nach Ladenburg aus einem Gemisch von Morphin und einer leichter löslichen Base bestehen.

Darstellung. Die Darstellung der Opiumalkaloide geschieht nur in chemischen Fabriken, und zwar gewöhnlich nach dem nachstehenden, von Robertson angegebenen und von Gregory und von Anderson verbesserten und weiter vervollständigten Verfahren. Nach letzterem erschöpft man behufs Gewinnung der wichtigeren Opiumbasen das zerschnittene Opium mit warmem Wasser, versetzt den geklärten Auszug mit Chlorcalciumlösung, filtriert das ausgeschiedene meconsaure Calcium ab und dampft das Filtrat, welches die Opiumalkaloide in Gestalt von salzsauren Salzen enthält, zur Konsistenz eines dünnen Sirups ein. Überläßt man letzteren an einem kühlen Orte einige Tage der Ruhe, so erstarrt er zu einem im wesentlichen aus Morphin- und Codeïnhydrochlorid bestehenden Kristallbrei. Der nach dem Abpressen verbleibende kristallinische Rückstand dient zur Darstellung der letzteren beiden Basen, die schwarzbraune Mutterlauge dagegen zur Ge-

winnung der übrigen Opiumalkaloide. Das Gemisch aus Morphin- und Codeïnhydrochlorid wird zu diesem Zweck zunächst durch Umkristallisation aus Wasser unter Anwendung von etwas Tierkohle gereinigt und die Lösung beider Salze alsdann mit Ammoniak im Überschuß versetzt, wodurch das Morphin gefällt wird, das Codeïn dagegen in Lösung bleibt. Das Morphin wird hierauf gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und endlich wiederholt aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Über die Gewinnung des Codeïns siehe dort.

Die von dem Morphin- und Codeïnhydrochlorid abgepreßte Mutterlauge enthält einen Teil des Narcotins (der größere Teil letzterer Base verbleibt in den Opiumrückständen), sowie das Thebain, das Papaverin, das Narceïn, das Meconin und die selteneren Opiumalkaloide. Um die wichtigeren dieser Verbindungen (Narcotin, Thebain, Papaverin und Narceïn) zu gewinnen, verdünnt man jene Mutterlauge mit Wasser, filtriert das ausgeschiedene Harz ab und fügt alsdann so viel Ammoniak zu, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. In letzterem (A) befindet sich das Narcotin, das Thebain und der größere Teil des Papaverins, im Filtrat davon (B) das Narceïn, etwas Papaverin und das Meconin. Zur Trennung ersterer Basen rührt man den Niederschlag (A) mit konzentrierter Kalilauge zu einem dünnen Brei an, fügt nach einiger Zeit Wasser zu, filtriert das ungelöst gebliebene Narcotin ab und kristallisiert es nach dem Auswaschen mit Wasser wiederholt aus siedendem Alkohol um. Die vom Narcotin abfiltrierte alkalische Flüssigkeit wird zur Gewinnung von Thebain und Papaverin mit Essigsäure neutralisiert und mit Basisch-Bleiacetat versetzt; hierdurch wird das Papaverin im Verein mit etwas Narcotin, welches sich in der alkalischen Flüssigkeit gelöst hat, und etwas Harz gefällt, nicht dagegen das Thebain. Zur Gewinnung des Papaverins wird der erhaltene Bleiniederschlag mit Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung verdunstet und in dem Rückstand Papaverin und Narcotin durch Überführung in Oxalate (vgl. Papaverin) voneinander getrennt. Behufs Gewinnung des durch Bleiessig nicht gefällten Thebains befreit man die Flüssigkeit zunächst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von Blei, fällt alsdann die Base aus der filtrierten Flüssigkeit durch Ammoniak aus und reinigt sie durch Überführung in das Tartrat (s. Thebain).

Die Flüssigkeit (B), welche von dem durch Ammoniak erzeugten Niederschlag (A) getrennt wurde, dient besonders zur Gewinnung von Narceïn. Zu diesem Zweck versetzt man sie mit einer Lösung von Bleiacetat, filtriert den entstandenen schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat das überschüssig zugesetzte Bleiacetat durch verdünnte Schwefelsäure, übersättigt nach abermaliger Filtration mit Ammoniak und überläßt das klare Liquidum bei mäßiger Wärme der Verdunstung. Hat die Flüssigkeit eine solche Konzentration erreicht, daß sich auf der Oberfläche ein Kristallhäutchen bildet, so stellt man dieselbe einige Tage lang an einen kühlen Ort beiseite, sammelt hierauf die ausgeschiedenen Narceïnkristalle, wäscht sie mit kaltem Wasser und reinigt sie durch Umkristallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Der durch Eindampfen konzentrierten Mutterlauge des Narceïns kann das in derselben noch enthaltene Papaverin und Meconin durch Ausschütteln mit Äther, worin das Narceïn unlöslich ist, entzogen werden. Die Scheidung von Papaverin und Meconin läßt sich nach dem Abdestillieren des Äthers leicht durch verdünnte Salzsäure bewirken, da letztere nur das Papaverin, nicht dagegen das Meconin auflöst.

Zur Darstellung der übrigen, in dem Opium nur in sehr geringen Mengen enthaltenen Basen dient besonders die Mutterlauge von der Narceïn-

darstellung. Die Isolierung derselben ist mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verknüpft, Schwierigkeiten, die nur dann überwunden werden können, wenn sehr große Mengen derartiger Mutterlaugen zu Gebote stehen (s. O. Hesse, Ann. d. Chem., Supplem. 8, S. 271 u. f. und Bd. 153, S. 47 u. f.).

Über die Trennung der wichtigsten Opiumalkaloide: Morphin, Narcotin, Codeïn, Narceïn, Thebain und Papaverin, s. auch P. C. Plugge, Archiv der Pharmazie 1887, S. 343 u. f.

Eigenschaften. Das Morphin kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in farblosen, durchscheinenden, glänzenden Nadeln oder kurzen rhombischen Prismen, welche bei 40° sich nicht verändern, sondern erst bei 110° ihr Kristallwasser verlieren[1]). Bei weiterer vorsichtiger Erhitzung schmelzen die Kristalle ohne Zersetzung gegen 230°; über 230°, sowie bei raschem Erhitzen findet Zersetzung statt. Bei 15° löst es sich in Wasser im Verhältnis von etwa 1:5000, bei 100° von etwa 1:500 zu einer bitter schmeckenden, giftig wirkenden, alkalisch reagierenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Morphins und die seiner Salze drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links. Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst in der Kälte $^1/_{300}$, bei Siedehitze $^1/_{36}$, absoluter Alkohol in der Kälte $^1/_{30}$, bei Siedehitze $^1/_{13}$ seines Gewichtes an Morphin. In offizinellem Äther (1 : 1250), absolutem Äther (1 : 4300), Essigäther (1 : 1665) und in Benzol ist es im kristallisierten oder im kristallinischen Zustande sehr wenig löslich; im amorphen, frisch gefällten Zustande wird es in etwas größerer Menge davon gelöst. An offizinellem Chloroform erfordert es über 200 Tle. zur Lösung, weniger an Amylalkohol. Ätzammoniak von 10 Proz. (etwa 1 : 100), ätzende Alkalien und alkalische Erden (Kalkwasser etwa 1 : 80) lösen das Morphin reichlich auf; infolge einer Aufnahme von Sauerstoff erleidet die Base jedoch in diesen Lösungen unter Braunfärbung sehr bald eine Veränderung. Durch Chlorammonium wird sie aus diesen Lösungen wieder abgeschieden.

Reine konzentrierte Schwefelsäure löst das Morphin ohne Färbung auf; überläßt man diese Lösung bei gewöhnlicher Temperatur 12 bis 24 Stunden sich selbst, so zeigt sie gegen gewisse Agenzien ein anderes Verhalten, als im frisch dargestellten Zustande. Fügt man nämlich derselben eine Spur Salpetersäure oder Kaliumnitrat zu, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv blutrot (noch bei $^1/_{50}$ mg). Die gleiche Veränderung (Bildung von Apomorphin) erleidet das Morphin, wenn es mit konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde lang auf 100° oder einige Minuten lang auf 150° erhitzt wird (Husemann). Trägt man eine Mischung von Morphin oder Morphinsalz mit Rohrzucker (etwa 1 : 4) in konzentrierte Schwefelsäure ein, so färbt sich letztere rot (noch bei $^1/_{10}$ mg[2]); auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser wird die Färbung noch intensiver. Die gleiche Reaktion tritt allmählich ein, wenn man das Morphin in konzentrierter Schwefelsäure löst und in diese Lösung einige Körnchen gepulverten Zuckers, etwa die Hälfte von der Menge des Morphins, hineinstreut (Schneider, Weppen). Streut man in die Lösung des Morphins in konzentrierter Schwefelsäure eine geringe Menge

---

[1]) Der Gewichtsverlust des lufttrockenen Morphins beim Trocknen bei 110 bis 120° beträgt gewöhnlich etwas mehr, als 1 Mol. H^2O (5,94 Proz.) entsprechen würde: 6,2 bis 6,3 Proz.

[2]) Diese Reaktion kann zur Erkennung der Morphiumpulver, bzw. deren Unterscheidung von Kalomelpulvern dienen; Morphiumpulver werden beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure rot gefärbt.

Basisch-Wismutnitrat, so tritt sofort eine schwarzbraune Färbung auf (Flückiger).

Beim mehrstündigen Erhitzen von 1 Tl. Morphin, 2 Tln. Oxalsäure und 1,5 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 115 bis 120° und Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht ein amorpher, in kaltem Wasser wenig löslicher Stoff: $C^{28}H^{34}N^{2}O^{8}$. Wird derselbe in Ätzalkalien gelöst und die Lösung der Luft ausgesetzt, so erfolgt die Bildung von Morphinblau: $C^{26}H^{22}N^{2}O^{4} + H^{2}O$, welches durch Säuren ausgefällt werden kann. Aus Chloroform scheidet es sich in vierseitigen Prismen aus, welche im durchfallenden Licht rot, im auffallenden Licht blau erscheinen. In Wasser sind diese Kristalle unlöslich, in Alkohol wenig, in Chloroform und Äther leicht löslich. Codeïn liefert eine ähnliche Verbindung (Chastaing, Barillot).

Froehdesches Reagens (s. S. 1556) löst das Morphin mit schön violetter Farbe; allmählich geht die Färbung in Blau, dann in schmutziges Grün, darauf in Gelb und zuletzt in Blaßrosa über. Die Blaufärbung tritt besonders dann sehr intensiv und beständig auf, wenn man ein Froehdesches Reagens anwendet, welches in 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Ammoniummolybdat gelöst enthält. Diese Reaktion ist von solcher Empfindlichkeit, daß sie noch die Erkennung von $^{1}/_{200}$ mg Morphin ermöglicht. Wird das Morphin mit wenig konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine bis zwei Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt und diese Lösung alsdann mit einem Tropfen Froehdeschem Reagens versetzt, so tritt eine intensiv grüne Färbung ein. Das charakteristische Verhalten des Morphins gegen Wismutnitrat und gegen Molybdänsäure (Froehdes Reagens) ist zurückzuführen auf das starke Reduktionsvermögen, welches das Morphin unter Mitwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Oxyde gewisser Metalle ausübt. Zu letzteren zählen auch das Silberoxyd, sowie die Säuren des Titans, Wolframs, Zinns und Vanadins. Die Farbenerscheinungen, welche Titansäure oder Vanadinsäure enthaltende Schwefelsäure hervorruft, sind denen ähnlich, die durch Froehdes Reagens veranlaßt werden.

Wird eine geringe Menge Morphin mit 1 bis 1,5 ccm rauchender Salzsäure und wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade eingedampft, so tritt eine purpurrote Färbung auf. Fügt man nach dem Verdampfen der Salzsäure von neuem eine geringe Menge davon zu und hierauf Natriumbicarbonatlösung bis zur neutralen oder schwach alkalischen Reaktion, so tritt nach weiterem vorsichtigen (mit Hilfe eines dünnen Glasstabes) Zusatz einer kleinen Menge alkoholischer Jodlösung eine smaragdgrüne Färbung ein. Schüttelt man schließlich diese Mischung kräftig mit Äther, so nimmt letzterer eine purpurrote Färbung an. Diese von Pellagri angegebene Reaktion beruht auf der Bildung von Apomorphin.

Verreibt man eine kleine Menge Morphin in einem Porzellanschälchen mit etwas Formaldehyd-Schwefelsäure (3 ccm reine Schwefelsäure, zwei bis drei Tropfen offizineller Formaldehydlösung), so tritt zunächst eine purpurrote, dann violette und schließlich eine blaue Färbung auf (Marquis).

Wird eine geringe Menge eines Gemisches aus 8 Tln. Morphin und 1 Tl. Hydrastin mit einigen Tropfen reiner Schwefelsäure fünf Minuten lang mit einem Glasstabe verrieben, so tritt eine violettblaue Färbung auf (Lloyd). Außer Heroin zeigt von den bekannteren Alkaloiden nur noch Veratrin diese Reaktion (J. L. Mayer).

Verreibt man in einem Porzellanschälchen eine geringe Menge Morphin (etwa 1 mg) mit 8 Tropfen konzentrierter reiner Schwefelsäure, fügt ein kleines Körnchen arsensaures Kalium zu und erwärmt dann, nach aber-

maligem Verreiben, auf einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Entweichen von Säuredämpfen, so entsteht eine schön blauviolette Färbung, die bei weiterem Erwärmen dunkel braunrot wird. Bei vorsichtigem Verdünnen mit Wasser entsteht eine rötliche Färbung, welche bei weiterem Wasserzusatz grün wird. Schüttelt man hierauf diese Flüssigkeit in einem Reagenzglase mit Chloroform, so färbt sich letzteres schön violett (Donath).

Selenschwefelsäure (eine Lösung von 0,5 g seleniger Säure in 100 g reiner Schwefelsäure) wird durch Morphin zunächst blau, alsbald blau- bis olivengrün gefärbt (Mecke).

Konzentrierte Salpetersäure löst das Morphin mit blutroter, allmählich in Gelb übergehender Farbe. Die gelb gewordene Lösung erleidet weder durch Zinnchlorür noch durch Schwefelammonium eine Violettfärbung: Unterschied vom Brucin —. Salpetrige Säure führt in Wasser suspendiertes Morphin in gelbrotes, kristallinisches Nitrosomorphin: $C^{17}H^{18}(NO)NO^{3} + H^{2}O$, über. Wird dieses mit Wasser gekocht, so verwandelt es sich in ein weißes, kristallinisches, früher als Oxymorphin bezeichnetes Pulver. Letztere Verbindung ist jedoch identisch mit dem im nachstehenden beschriebenen Oxydimorphin.

Verdünnte Salpetersäure soll bei 100^0 nach Chastaing das Morphin in eine schwer kristallisierbare, vierbasische Säure: $C^{10}H^{9}NO^{9}$ (?), verwandeln, die durch Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure auf 100^0 in Pikrinsäure übergeht.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140 bis 150^0 wird das Morphin unter Abspaltung von Wasser in Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^{2}$, übergeführt. Die gleiche Verbindung wird gebildet, wenn das Alkaloid mit konzentrierter Chlorzinklösung erhitzt wird, oder wenn Morphin längere Zeit mit konzentrierter Schwefelsäure in Berührung bleibt (s. oben). Durch Einwirkung von Chlor und Brom auf Morphin, welches in Wasser suspendiert ist, scheinen unter Gelbfärbung Substitutionsprodukte gebildet zu werden. Verdünnte Chlorkalklösung ruft in Morphinlösungen eine gelbrote Färbung hervor, wogegen durch gleichzeitige Einwirkung von Chlorkalk und Salzsäure grünlichweiße Flocken eines chlorhaltigen Produkts: $C^{17}H^{16}Cl^{3}NO^{10}$ (?), abgeschieden werden (Mayer). Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung von Morphinhydrochlorid einen gelben Niederschlag. Durch Einwirkung von Brom auf Morphin, welches in Chloroform gelöst ist, erhielt Causse gelbe, unschmelzbare Kristalle von β-Tetrabrommorphinhydrobromid: $C^{17}H^{15}Br^{4}NO^{3}$, HBr; das damit isomere, farblose α-Tetrabrommorphinhydrobromid vom Schmelzp. 218^0 soll neben Tribrommorphinhydrobromid: $C^{17}H^{16}Br^{3}NO^{3}$, HBr (Schmelzp. 178^0), beim Erwärmen einer Lösung des Morphins in Bromwasserstoffsäure mit Brom gebildet werden. Beim Zusammenreiben von 2 Tln. Morphin mit 1 Tl. Jod bildet sich eine rotbraune, in Alkohol lösliche Masse: $(C^{17}H^{19}NO^{3})^{2}J^{3}$, welche sich beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung blätterig-kristallinisch abscheidet (Bauer). Der kermesbraune Niederschlag, welcher durch Jod-Jodkalium in der wässerigen Lösung von Morphinsalzen erzeugt wird, besteht aus einem Perjodid der Formel $C^{17}H^{19}NO^{3}J^{3}$, HJ (Jörgensen). Aus einer Lösung von Jodsäure oder einer mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung von reinem, jodkaliumfreiem, jodsaurem Kalium macht das Morphin und seine Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 5000 Jod frei [1]); letzteres färbt die Flüssig-

[1]) Vielleicht unter gleichzeitiger Bildung von Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^{2}O^{6}$. Das angewendete Reagens werde zuvor mit Stärkelösung auf die vollständige Abwesenheit von Jod geprüft.

keit gelb und kann ferner durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, sowie durch Zusatz von Stärkekleister weiter nachgewiesen werden. Dieses Verhalten des Morphins gegen Jodsäurelösung (Serullas) ist für dasselbe, vorausgesetzt, daß nicht andere reduzierende Stoffe vorhanden sind, sehr charakteristisch, da nur wenige andere Alkaloide (z. B. Hydrastin) diese Eigenschaft besitzen (s. Ptomaine).

Durch 4 bis 5stündiges Erhitzen von Morphin mit PCl^3 auf dem Wasserbade entsteht α-Chloromorphid: $C^{17}H^{18}NO^2 . Cl$; farblose, bei 190° schmelzende Kristalle, leicht löslich in Methylalkohol und Chloroform, schwer löslich in Äthylalkohol; linksdrehend. PBr^3 führt unter ähnlichen Bedingungen das Morphin in α-Bromomorphid: $C^{17}H^{18}NO^2 . Br$, über; kristallinisches, bei 169 bis 170° schmelzendes Pulver; rechtsdrehend (Schryver, Lees).

Die wässerige, möglichst neutrale Lösung der Morphinsalze wird durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter, neutraler Eisenchloridlösung blau gefärbt (Robinet, Pelletier). Die Reinheit der Blaufärbung ist abhängig von der Menge der zugefügten Eisenchloridlösung, der Menge des vorhandenen Morphinsalzes (mindestens $^1/_{600}$ der Lösung) und der Reinheit des letzteren. Ein Teil des Eisenchlorids wird hierbei zu Eisenchlorür reduziert. Auch auf Silber- und Goldsalzlösungen übt das Morphin unter Abscheidung der betreffenden Metalle eine reduzierende Wirkung aus.

Bringt man Morphin und seine Salze mit der Lösung von Ferricyankalium zusammen, so wird letzteres, besonders bei Gegenwart von Kali- oder Natronhydrat, zum Teil in Ferrocyankalium, das Morphin in Oxydimorphin: $C^{34}H^{36}N^2O^6$, verwandelt. Löst man daher ein Körnchen Ferricyankalium in verdünnter Eisenchloridlösung auf und fügt der gelbbraunen Lösung ein Morphiumsalz zu, so erfolgt alsbald die Abscheidung eines blauen Niederschlages.

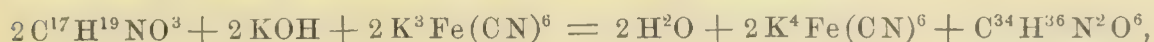
Das Oxydimorphin wird auch gebildet bei der vorsichtigen Oxydation des Morphins mit Kaliumpermanganat oder mit Kupferoxydammoniak, beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Morphin mit einer äquivalenten Menge von salpetrigsaurem Silber auf 60°, als Hydrochlorid bei längerem Stehen einer Lösung von Morphinhydrochlorid in Bittermandelwasser bei Luftzutritt im Licht, sowie bei der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs auf eine Lösung von Morphin in Ammoniak. Auch der Saft von *Russula delica*, welcher eine Oxydase enthält, führt Morphinhydrochlorid in wässeriger Lösung bei Luftzutritt in Oxydimorphinhydrochlorid über (Bougault). Durch stärkere Oxydationsmittel wird das Morphin vollständig zerstört, unter Bildung von Kohlensäure, Oxalsäure, Ammoniak, Methylamin usw.

Das **Oxydimorphin**: $C^{34}H^{36}N^2O^6$ (Pseudomorphin), welches sich bisweilen auch in kleiner Menge im Opium findet, ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform fast unlöslich ist. Aus seinen Salzlösungen, welche linksdrehend sind, wird es durch Ätzalkalien als feines, weißes, in einem Überschuß des Fällungsmittels lösliches Pulver abgeschieden, welches im lufttrockenen Zustande 3 Mol. Kristallwasser enthält. Es ist nicht giftig. Durch naszierenden Wasserstoff wird Oxydimorphin nicht wieder in Morphin verwandelt.

Zur Darstellung des Oxydimorphins verfährt man nach Flückiger in folgender Weise: Die Auflösung von 3 g Morphin in etwas überschüssiger Essigsäure wird mit Wasser auf 150 ccm verdünnt, alsdann mit Natriumbicarbonat übersättigt und die klare Flüssigkeit hierauf allmählich mit der Lösung von 1 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Der ent-

standene Niederschlag wird nach einigen Stunden gesammelt, ausgewaschen, noch feucht mit Wasser übergossen, dem etwas Ätznatron zugesetzt ist, und die filtrierte Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das sich ausscheidende Oxydimorphinsulfat ist schließlich aus heißem Wasser umzukristallisieren.

Nach Polstorff kann das Oxydimorphin mit einer Ausbeute von etwa 60 Proz. in folgender Weise dargestellt werden. Fein zerriebenes Morphin werde mit Wasser übergossen, mit einer der Gleichung:



$$2 C^{17}H^{19}NO^3 + 2 KOH + 2 K^3Fe(CN)^6 = 2 H^2O + 2 K^4Fe(CN)^6 + C^{34}H^{36}N^2O^6,$$

entsprechenden Menge Kalilauge versetzt, durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten eine Lösung von Ferricyankalium in berechneter Menge zugefügt. Es ist zweckmäßig, während der Operation CO^2 durch die Mischung zu leiten. Der entstandene gelbliche Niederschlag werde abfiltriert, mit Wasser und dann mit Alkohol gewaschen, zur Entfernung der letzten Reste von Ferrocyanverbindungen mit Wasser, dem einige Tropfen Natriumbicarbonatlösung zugesetzt sind, gekocht und das zurückbleibende weißliche Pulver in Salzsäure gelöst. Die filtrierte Lösung werde mit Ammoniak im Überschuß (bis zur vollständigen Klärung) versetzt und hierauf anhaltend im Wasserbade erwärmt, wobei sich das Oxydimorphin als schweres, kristallinisches Pulver ausscheidet.

Das Oxydimorphin zeigt gegen Jodsäure, sowie auch in manchen anderen Reaktionen Ähnlichkeit mit dem Morphin. Durch neutrales Eisenchlorid werden Oxydimorphinlösungen blau gefärbt. Konzentrierte Salpetersäure ruft eine blutrote, konzentrierte Schwefelsäure, namentlich beim gelinden Erwärmen eine grüne Färbung hervor. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Oxydimorphin und Zucker löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, allmählich in Grün übergehender Farbe. Wird Oxydimorphin in einem Porzellanschälchen mit etwa 8 Tropfen einer Schwefelsäure übergossen, die auf 2 Tle. H^2SO^4 1 Tl. H^2O enthält, und unter Umschwenken auf einer kleinen Flamme bis zur beginnenden Entwickelung von Säuredämpfen erwärmt, so tritt eine blaugrüne Färbung auf. Verdünnt man hierauf vorsichtig mit Wasser, so zeigt sich eine rosenrote und nach weiterem Zusatz von 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Salpetersäure eine tief violette Färbung. Gegen Froehdesches Reagens verhält sich Oxydimorphin wie das Morphin (s. S. 1704) — Marmé, Donath —.

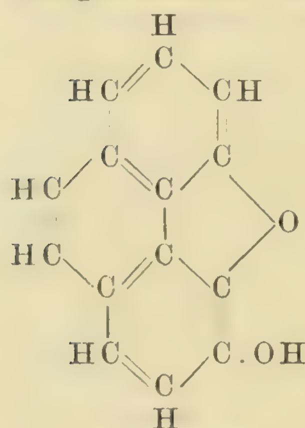
Durch Schmelzen mit Kalihydrat oder durch Erhitzen mit Natronkalk wird das Morphin, unter Entwickelung von Methylamin und Bildung von Protocatechusäure, sowie anscheinend auch von geringen Mengen Pyridin- und Chinolinbasen vollständig zersetzt (Barth, Weidel). Wird Morphin mit 10 bis 15 Tln. alkoholischer Kalilauge von 20 Proz. vier bis sechs Stunden auf 180° erhitzt, so wird eine nicht basische, leicht zersetzliche Verbindung: $C^{17}H^{19}NO^5$ (Dioxymorphin?), und Methyl-Äthylamin: C^3H^9N, gebildet (Skraup). Erhitzt man Morphin mit der zehnfachen Menge Zinkstaub, so entweicht viel Ammoniak und Trimethylamin, gleichzeitig destilliert eine dicke, braune Flüssigkeit über, welche der Hauptmenge nach aus Phenanthren (s. S. 1255), Pyrrol (s. S. 1512), Pyridin und wahrscheinlich auch Chinolin besteht (Vongerichten, Schrötter).

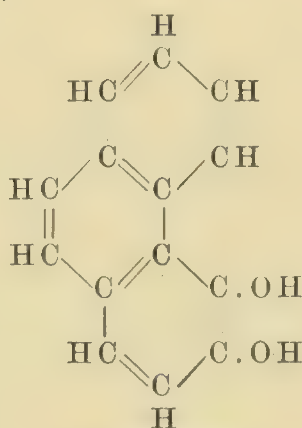
Wird das Morphin mit Jodmethyl und etwas absolutem Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Zeit auf 100° erhitzt, so scheidet sich beim Erkalten Morphinmethyljodid: $C^{17}H^{19}NO^3 . CH^3J + H^2O$, in farblosen, glänzenden Nadeln, die in heißem Wasser leicht löslich sind, ab. Durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd wird daraus das wenig beständige, in

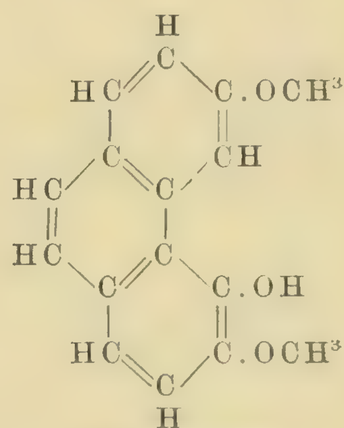
Nadeln kristallisierende Morphinmethylhydroxyd: $C^{17}H^{19}NO^{3}.CH^{3}.OH + 5H^{2}O$, gebildet. Das Morphin ist nach diesem Verhalten als eine tertiäre Aminbase (s. S. 764) aufzufassen. Erwärmt man 1 Mol. Morphin mit alkoholischem Ätzkali (1 Mol. KOH) und 2 Mol. Jodmethyl, so entsteht unter lebhafter Reaktion neben Jodkalium Codeïnmethyljodid: $C^{17}H^{18}(CH^{3})NO^{3}.CH^{3}J$; wendet man nur 1 Mol. Jodmethyl an, so wird Codeïn: $C^{17}H^{18}(CH^{3})NO^{3}$, gebildet (s. dort).

Wird das Morphinmethyljodid mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid gekocht und nach Entfernung des Jods durch Silberacetat noch einige Stunden auf 180° erhitzt, so resultiert neben anderen Produkten Diacetyl-Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{8}(O.C^{2}H^{3}O)^{2}$, woraus durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak das bei 143° schmelzende Dioxyphenanthren: $C^{14}H^{10}O^{2}$, Morphol (s. unten), gebildet wird (O. Fischer, Vongerichten, Knorr). Über das Morphenol: $C^{14}H^{8}O^{2}$, welchem die Konstitutionsformel I zukommt, s. Codeïn.

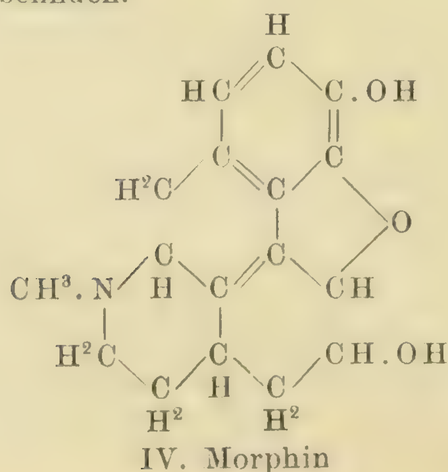
Dem Morphol: $C^{14}H^{8}(OH)^{2}$, Dioxyphenanthren, kommt, entsprechend der Synthese desselben aus Phenyl-Dimethoxyzimtsäure (R. Pschorr), die Konstitutionsformel II, dem Thebaol: $C^{14}H^{7}(OH)(O.CH^{3})^{2}$, dem Spaltungsprodukt des Thebains (s. dort), die Formel III, sowie dem Morphin, dem Codeïn und Thebain vermutlich die Formeln IV, bzw. V und VI zu (Knorr, Vongerichten, Pschorr):

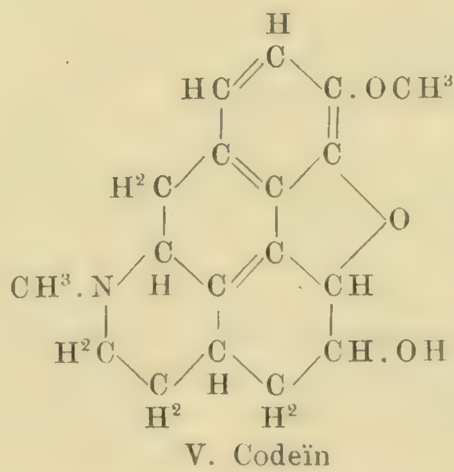

I. Morphenol

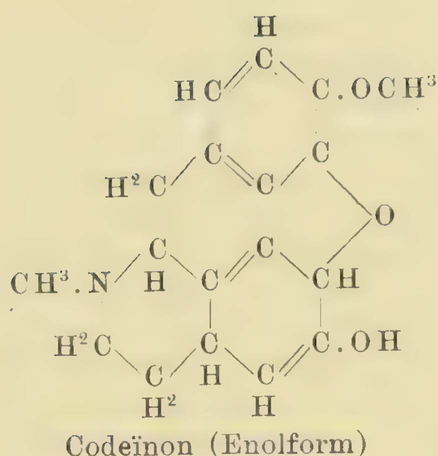

II. Morphol


III. Thebaol.

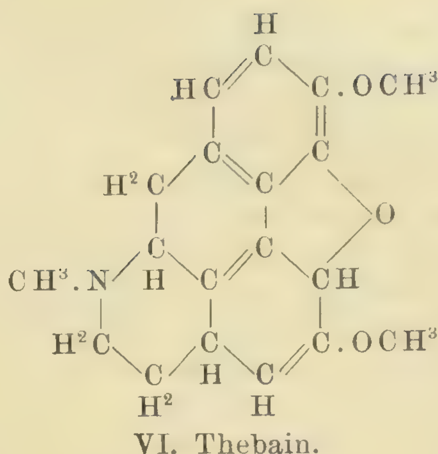
Das Morphin ist kein unmittelbares Derivat des Pyridins oder Chinolins, sondern vielmehr, wie aus der Natur der Spaltungsprodukte hervorgeht, eine stickstoffhaltige, in Beziehung zu dem Phenanthren: $C^{14}H^{10}$, stehende Base. Das gleiche gilt von dem Codeïn und dem Thebain. Von den drei Sauerstoffatomen des Morphins ist eins als Alkoholhydroxyl und eins als Phenolhydroxyl vorhanden. Das dritte Sauerstoffatom, welches nicht als OH-Gruppe im Molekül des Morphins enthalten ist, scheint sich in ätherartiger Bindung zu befinden.


IV. Morphin


V. Codeïn



Codeïnon (Enolform)



VI. Thebain.

Acetylchlorid führt das Morphin in Diacetylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^2H^3O)^2NO^3$, über, welches in farblosen, bei 171° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das Diacetylmorphin ist als Hydrochlorid unter der Bezeichnung „Heroin" arzneilich empfohlen (s. dort). Wird dasselbe mit Wasser bis zur Lösung gekocht, so geht es in α-Acetylmorphin: $C^{17}H^{18}(C^2H^3O)NO^3$, über, welches leicht in Gestalt seines schwer löslichen Hydrochlorids: $C^{17}H^{18}(C^2H^3O)NO^3$, $HCl + 3H^2O$, abgeschieden werden kann. Das damit isomere β-Acetylmorphin: $C^{17}H^{18}(C^2H^3O)NO^3$, entsteht bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid (1 Mol.) auf Morphin (1 Mol.) als amorphe, in Äther lösliche Masse. Wird Morphin mit Essigsäureanhydrid und reiner Schwefelsäure einige Zeit auf 85° erhitzt, so wird Triacetylmorphin: $C^{17}H^{16}(C^2H^3O)^3NO^3$, vom Schmelzp. 206 bis 208° gebildet. Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol wenig löslich. Sein Hydrochlorid kristallisiert in Nadeln (Knoll & Co.). Formylmorphin: $C^{17}H^{18}(CHO)NO^3$, entsteht beim Erhitzen von Morphinhydrochlorid mit Ameisensäure und Natriumformiat. Farblose, bei 220° schmelzende, in Wasser kaum lösliche Kristalle. Das Hydrochlorid ist in Wasser ziemlich leicht löslich (Bayer & Co.).

Benzoylchlorid verwandelt das Morphin in Dibenzoylmorphin: $C^{17}H^{17}(C^7H^5O)^2NO^3$, welches farblose, bei 188° schmelzende Nadeln bildet.

Morpholin: $HN<^{CH^2-CH^2}_{CH^2-CH^2}>O$. Als Morpholin bezeichnet man eine Base, von der man früher annahm, daß sie in der Atomgruppierung in Beziehung zu dem Morphin stände. Dieselbe ist als Piperidin (s. S. 1507) anzusehen, in welchem eine CH^2-Gruppe durch O ersetzt ist. Dasselbe wird als eine sehr leicht flüchtige, piperidinartig riechende, bei 128 bis 130° siedende, starke Base erhalten, wenn man das Dioxäthylamin: $(CH^2.OH-CH^2)^2NH$, zunächst mit der 5- bis 10 fachen Menge Schwefelsäure von 70 Proz. 8 Stunden lang auf 160 bis 170° erhitzt und alsdann das Reaktionsprodukt mit Kalilauge destilliert. Das Dioxäthylamin entsteht neben Oxäthylamin: $CH^2.OH-CH^2.NH^2$, beim Erhitzen von Äthylenoxyd mit Ammoniak.

Das Morphin findet in Gestalt seiner Salze wegen seiner schlaferregenden und schmerzlindernden Wirkung eine ausgedehnte Anwendung. Die Kenntnisse über die Ursache dieser Wirkung, sowie über das Schicksal des Morphins im menschlichen und tierischen Organismus sind jedoch bisher noch sehr lückenhaft.

Bei der Abscheidung des Morphins in toxikologischen Fällen (s. S. 1552) ist es erforderlich, das aus seiner Salzlösung in Freiheit gesetzte Alkaloid sofort mit erwärmtem Amylalkohol oder bequemer mit Chloroform auszuschütteln, da es leicht nur im amorphen, schwieriger dagegen im kristallinischen Zustande von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. Bei akuten Morphiumvergiftungen durch Einnehmen des Giftes durch den Mund wird

dasselbe stets noch im Mageninhalt und im Erbrochenen zu finden sein, falls nicht mehrere Tage zwischen Intoxikation und Tod verstrichen sind. Ein kleiner Teil des eingenommenen Morphins wird durch den Harn, ein weit größerer Teil durch den Kot abgeschieden. Subcutan injiziertes Morphin verschwindet aus dem Blut schon nach kurzer Zeit fast vollständig, indem es bald in den einzelnen Organen abgeschieden und von ihnen, namentlich von der Leber und Niere, in unveränderter Form zurückgehalten wird (Marquis). Ob es sich bei dieser Veränderung des Morphins um einen Übergang in Oxydimorphin oder um eine Bildung von „gepaarten" Morphinverbindungen handelt, ist zweifelhaft. Nach Marquis soll dieses „veränderte Morphin" in angesäuertem Wasser, Alkohol und ammoniakalischem Essigäther löslich sein. Ferner soll es durch 5 Minuten langes Erwärmen mit verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbade wieder in gewöhnliches Morphin verwandelt werden. Jedenfalls dürfte es sich empfehlen, bei akuten Morphinintoxikationen auf die Möglichkeit des Vorhandenseins von Oxydimorphin (s. S. 1706) Rücksicht zu nehmen. Der Fäulnis widersteht das Morphin 30 und mehr Tage. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Morphinlösungen besonders durch Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Goldchlorid. Von geringerer Empfindlichkeit sind: Platinchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure.

Von den Spezialreaktionen des Morphins ist in toxikologischen Fällen in erster Linie das Verhalten desselben gegen das Froehdesche Reagens und das Marquissche Reagens, sowie das gegen konzentrierte Schwefelsäure (nach 24 stündigem Stehen in der Kälte) und etwas Salpetersäure (Husemannsche Reaktion) als besonders empfindlich und charakteristisch ins Auge zu fassen (s. oben).

Bestimmung des Morphingehalts im Opium.

Um den Morphingehalt des Opiums zu ermitteln, verwandelt man eine Durchschnittsprobe desselben, nach dem Zerkleinern und Trocknen bei 60°, in ein mittelfeines Pulver. Von diesem reibt man 7 g mit 7 g Wasser an, spült die Mischung mit Wasser in ein Kölbchen und bringt sie durch weiteren Wasserzusatz auf das Gewicht von 63 g. Nachdem die Mischung unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang gestanden hat, filtriert man sie durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser in ein Kölbchen, setzt zu 42 g des Filtrats (= 4,88 g Opium), unter Vermeidung starken Schüttelns, 2 ccm einer Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. NH^3 und 83 g Wasser und filtriert das Gemisch sofort durch ein trockenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. Zu 36 g dieses Filtrats (= 4 g Opium) setzt man unter Umschwenken 10 ccm reinen Essigäther und noch 5 ccm obiger Mischung von 17 g Ammoniakflüssigkeit und 83 g Wasser hinzu. Alsdann verschließt man das Kölbchen, schüttelt den Inhalt 10 Minuten lang, fügt hierauf noch 20 ccm Essigäther hinzu und läßt, unter zeitweiligem leichten Umschwenken eine Viertelstunde lang stehen. Alsdann bringt man zuerst die Essigätherschicht möglichst vollständig auf ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser, gibt zu der im Kölbchen zurückgebliebenen wässerigen Flüssigkeit nochmals 10 ccm Essigäther, bewegt die Mischung einige Augenblicke lang und bringt zunächst wieder die Essigätherschicht auf das Filter. Nach dem Ablaufen der ätherischen Flüssigkeit gießt man die wässerige Lösung, ohne auf die an den Wänden des Kölbchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen, auf das Filter und spült dieses, sowie das Kölbchen dreimal mit je 5 ccm mit Äther gesättigtem Wasser nach. Nachdem das Kölbchen gut ausgelaufen und das Filter vollständig abgetropft ist, trocknet man beide bei 100°, löst dann die

Morphinkristalle in 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, gießt die Lösung in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt, wäscht Filter, Kölbchen und Stöpsel sorgfältig mit Wasser nach und verdünnt die Lösung schließlich auf 100 ccm. Von dieser Lösung mißt man 50 ccm (= 2 g Opium) in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase ab und fügt etwa 50 ccm Wasser und so viel Äther hinzu, daß die Ätherschicht die Höhe von etwa 1 cm erreicht. Nach Zusatz von 10 Tropfen Jodeosinlösung läßt man alsdann so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatz die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere wässerige Schicht eine blaßrote Färbung angenommen hat (s. S. 1588). Zur Erzielung dieser Färbung dürfen höchstens 4,1 ccm der Lauge erforderlich sein, so daß mindestens 8,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 12 Proz. Morphin entspricht (1 ccm $^1/_{10}$ - Normal - Salzsäure = 0,028 52 g Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, Jodeosin als Indikator).

Die *Pharm. germ. Ed. V* läßt zur Herstellung von *Tinctura Opii* und von *Extractum Opii* ein Opium anwenden, welches, bei 60° getrocknet, im Minimum 12 Proz. wasserfreies Morphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, enthält. Das aus diesem Opium für Arzneimischungen dargestellte Opiumpulver soll durch Mischen mit Reisstärke auf einen Gehalt von 10 Proz. Morphin gebracht werden. Bei der Bestimmung des Morphingehaltes nach obigen Angaben sollen daher zur Rücktitration der nicht gebundenen $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure 5,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich sein, so daß 7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins verbraucht werden.

Zur Bestimmung des Morphins in minderwertigem Opium wird die modifizierte Hagersche Kalkmethode als zuverlässig empfohlen: 2,5 g Ätzkalk werden hierzu mit 15 Tropfen Wasser in einem Mörser zu einem feinen Pulver gelöscht, letzteres mit 6,5 g Opiumpulver verrieben und das Gemisch in 65 g Wasser, welches sich in einem Kölbchen befindet, eingetragen. Das Gemisch ist hierauf, lose verschlossen, eine Stunde lang auf 80 bis 90° unter häufigem Umschütteln zu erwärmen und nach dem Erkalten durch ein trockenes Stück Leinwand zu pressen. Diese Flüssigkeit ist alsdann durch ein kleines Filter zu filtrieren und sind hierauf 50 ccm (= 5 g Opium) von derselben in ein Erlenmeyersches Kölbchen abzumessen. Hierzu setzt man alsdann 10 g Äther, schüttelt kräftig um, fügt hierauf 4,5 g trockenen Chlorammoniums zu, schwenkt die Mischung bis zur Lösung des Salmiaks um und stellt sie, unter zeitweiligem Umschüttteln, 5 bis 6 Stunden lang bei 10 bis 15° zur Seite. Das ausgeschiedene Morphin ist schließlich, wie oben angegeben ist, maßanalytisch zu bestimmen.

Zur Bestimmung des Morphins im *Extractum Opii* löse man 3 g davon in 40 g Wasser auf, vermische die Lösung, unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit 2 ccm einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. NH^3 und 83 ccm Wasser und filtriere sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 30 g dieses Filtrats, entsprechend 2 g *Extractum Opii*, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln. Die *Pharm. germ. Ed. V* verlangt einen Morphingehalt von 20 Proz., so daß die schließlich zur Titration gelangenden 50 ccm Morphinlösung (= 1 g *Extract. Opii*) zur Neutralisation 5,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erfordern, mithin 7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins verbraucht werden.

Zur Bestimmung des Morphins in Opiumtinkturen (*Tinct. Opii simplex* und *Tinct. Opii crocata*) dampfe man 50 g davon in einer tarierten Schale bis auf 15 g im Wasserbade ein, verdünne den Rückstand mit Wasser auf 38 g, versetze diese, unter Vermeidung unnötigen Schüttelns, mit

2 ccm einer Mischung aus 17 g Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. NH^3 und 83 ccm Wasser und filtriere sofort durch ein bereit gehaltenes Faltenfilter von 10 cm Durchmesser. 32 g des auf diese Weise erhaltenen Filtrats, entsprechend 40 g Opiumtinktur, sind alsdann, wie oben für Opium erörtert ist, weiter zu behandeln. Nach der *Pharm. germ. Ed. V* soll der Morphingehalt der Opiumtinkturen 1 Proz. betragen, so daß die schließlich zur Titration gelangenden 50 ccm Morphinlösung (= 20 g Opiumtinktur) zur Neutralisation 5,5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erfordern, mithin 7 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung des vorhandenen Morphins verbraucht werden.

Ist der Morphingehalt der Opiumtinktur höher als 1 Proz., so soll dieselbe mit so viel eines Gemisches aus gleichen Teilen Alkohol von 90 Proz. und Wasser verdünnt werden, daß dieser Morphingehalt erreicht wird.

Bei *Tinctura Opii crocata* ist die Lösung der abgeschiedenen Morphinkristalle in 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure, vor der Auffüllung auf 100 ccm, durch Schütteln mit 0,01 g frisch ausgeglühter Tierkohle erst zu entfärben, die Lösung dann zu 100 ccm mit Wasser zu verdünnen und hierauf durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß zu filtrieren. Von letzterer Flüssigkeit sind schließlich 50 ccm (= 20 g Opiumtinktur) zur Titration zu verwenden.

Außer der Bestimmung des Morphingehalts ist für die Wertschätzung des Opiums auch die Ermittelung des Gehalts an Wasser, an Aschenbestandteilen und an Stoffen, welche in Wasser löslich sind, bisweilen von Wichtigkeit. Bei mikroskopischer Betrachtung soll das naturelle Opium weder ganze, noch verquollene Stärkekörner erkennen lassen. Auch Gewebeelemente sollen, mit Ausnahme sehr kleiner Mengen von Epidermiszellen der unreifen Mohnfrucht, nicht in dem Opium enthalten sein.

Zur Bestimmung des Wassergehalts werde eine aus mehreren Opiumproben entnommene Durchschnittsprobe von 10 bis 20 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Der Gewichtsverlust betrage nicht mehr als 8 bis 10 Proz. Der Aschengehalt des bei 100° getrockneten Opiums übersteige 4,5 Proz. nicht wesentlich.

Zur Ermittelung des Gehalts an in Wasser löslichen Substanzen wasche man den bei der Morphinbestimmung nach dem Ausziehen mit Wasser verbleibenden Opiumrückstand (s. oben) so lange mit Wasser aus, bis letzteres ungefärbt abfließt, und trockene alsdann den Rückstand bei 100° bis zum konstanten Gewicht. Letzterer betrage höchstens 40 Proz. vom angewendeten Opium, die Menge der in demselben enthaltenen wasserlöslichen Bestandteile mithin mindestens 60 Proz.

Um den Morphingehalt dispensierter Morphiumpulver zu ermitteln, mische man ein abgewogenes Quantum davon mit der gleichen Gewichtsmenge Natriumbicarbonat in einem Schälchen, durchfeuchte die Mischung mit wenig Wasser und trockne dieselbe dann bei mäßiger Wärme ein. Aus der zerriebenen Masse werde das Morphin durch Chloroform, am besten in einer dichten Papierhülle, im Soxhletschen Apparat (s. Milch) extrahiert. Auch unter Anwendung des Perforators (s. S. 1554) kann das Morphin den Morphiumpulvern leicht entzogen werden. Die wässerige Lösung eines abgewogenen Quantums derselben wird zu diesem Zwecke im Perforator mit Natriumbicarbonat versetzt und diese Mischung dann durch Perforation mit Chloroform erschöpft.

Die auf die eine oder die andere Weise erhaltene Chloroformlösung wird hierauf mit einer entsprechenden Menge $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, unter schließlichem Zusatz von Äther (s. S. 1587) ausgeschüttelt und in diesem Auszuge der Säureüberschuß durch Rücktitration mit $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, unter

Anwendung von Jodeosin als Indikator (s. S. 1588) bestimmt. Jedes Cubikcentimeter $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure, welches hierbei zur Sättigung verbraucht wird, entspricht 0,002 85 g $C^{17}H^{19}NO^3$, ein Wert, aus dem sich alsdann die Menge des betreffenden Morphiumsalzes leicht berechnen läßt.

Salze des Morphins.

Das Morphin ist eine starke Base, welche nicht nur die Säuren vollständig neutralisiert, sondern sogar die Lösungen einiger Eisen-, Kupfer-, Blei- und Quecksilbersalze unter Abscheidung der betreffenden Hydroxyde, bezüglich Oxyde, zerlegt. Die Morphinsalze sind meist gut kristallisierbar, besitzen neutrale Reaktion und sehr bitteren Geschmack. In Wasser und in Alkohol sind sie löslich, in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Amylalkohol dagegen unlöslich. Kali- und Natronlauge scheiden aus den Lösungen der Morphinsalze einen aus der freien Base bestehenden Niederschlag ab, der sich jedoch in einem Überschuß des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Kaliumcarbonat, Natriumcarbonat, Kaliumbicarbonat und Natriumbicarbonat erzeugen dagegen allmählich einen kristallinischen, in einem Überschuß des Fällungsmittels nicht löslichen Niederschlag.

Morphinhydrochlorid: $C^{17}H^{19}NO^3$, HCl + $3H^2O$.

Molekulargewicht: 375,5 (*375,68 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 75,93; HCl: 9,71; H^2O: 14,36).

Morphium hydrochloricum, salzsaures Morphin.

Zur Darstellung des Morphiumhydrochlorids übergießt man 10 Tle. reinen Morphins mit der dreifachen Menge heißen Wassers, fügt so viel reine Salzsäure von 25 Proz. HCl (etwas mehr als 5 Tle.) zu, als zur Lösung und genauen Neutralisation des angewendeten Morphins erforderlich ist und stellt alsdann die heiß filtrierte Flüssigkeit zur Kristallisation beiseite. Die abgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Aus der Mutterlauge kann durch Eindampfen bei mäßiger Temperatur eine weitere Abscheidung von Kristallen erzielt werden.

Eigenschaften. Das Morphinhydrochlorid bildet weiße, seidenglänzende, oft büschelförmig vereinigte, nicht verwitternde Kristallnadeln von neutraler Reaktion und sehr bitterem Geschmack. Bisweilen findet es sich auch im Handel in Gestalt von weißen, würfelförmigen Stücken von mikrokristallinischer Beschaffenheit. Bei gewöhnlicher Temperatur löst es sich in 25 Tln. Wasser, in 20 Tln. Glycerin und in 50 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. Bei Siedehitze erfordert es nur die gleiche Gewichtsmenge Wasser und die 10 fache Gewichtsmenge Alkohol zur Lösung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich aus der kalt gesättigten wässerigen Lösung ein großer Teil des gelösten Morphinhydrochlorids wieder aus. Bei 100° verliert das Salz allmählich vollständig sein Kristallwasser. Aus der Lösung in siedendem Methyl- oder Äthylalkohol kristallisiert das Morphinhydrochlorid direkt wasserfrei in weißen Körnern oder kleinen Prismen. Vermischt man Morphinhydrochlorid und Quecksilberchlorid in wässeriger Lösung, so entsteht ein kristallinischer Niederschlag, welcher durch Umkristallisation aus Alkohol oder konzentrierter Salzsäure in große, glasglänzende Kristalle von der Formel $C^{17}H^{19}NO^3$, HCl + $2HgCl^2$ verwandelt werden kann. Auch mit Zinkchlorid vereinigt sich das Morphin in alkoholischer Lösung zu einer gut kristallisierenden Doppelverbindung $C^{17}H^{19}NO^3ZnCl^2 + 2H^2O$. Platinchlorid erzeugt in der wässerigen Lösung des Morphinhydrochlorids einen gelben, käsigen Niederschlag,

$(C^{17}H^{19}NO^3, HCl)^2 + PtCl^4 + 6H^2O$, welcher jedoch aus kochendem Wasser kristallisiert erhalten werden kann (Regnault, Hesse, Göhlich u. a.)

Prüfung. Die Reinheit des Morphinhydrochlorids ergibt sich zunächst durch die weiße Farbe, die klare und farblose Löslichkeit in Wasser und Alkohol, die vollkommen neutrale Reaktion dieser Lösungen und das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 14,4 Proz. an Gewicht; der Wassergehalt des käuflichen Morphinhydrochlorids schwankt gewöhnlich zwischen 13 und 14 Proz. Das getrocknete Salz erleide bei 100° keine oder doch nur eine sehr schwach gelbliche Färbung.

Von konzentrierter reiner Schwefelsäure werde es ohne Färbung gelöst (in einem Porzellanschälchen): Narcotin, Codeïn, Salicin, Zucker usw. Die käuflichen Morphinhydrochloride lösen sich meist mit sehr blasser Rosafärbung. Die mit Essigsäure oder mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte wässerige Lösung des Salzes werde durch Gerbsäurelösung nicht getrübt: Narcotin. Durch verdünnte Alkalilösung im geringen Überschuß werde die wässerige Lösung des salzsauren Morphins nicht gefällt: fremde Alkaloide (Narcotin, Chinabasen usw.).

Beim Zusatz von einem Tropfen Ammoniak entsteht in 5 ccm der wässerigen Lösung des Morphinhydrochlorids (1 : 30) alsbald ein weißer Niederschlag, der sich leicht in Natronlauge ohne Färbung oder höchstens mit blaßgelblicher Farbe wieder auflöst. Narcotin usw. würden ungelöst bleiben. Wird diese durch Natronlauge bewirkte Lösung mit dem gleichen Volum Äther geschüttelt, so hinterlasse die abgehobene, klare Ätherschicht beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand (Narcotin usw.).

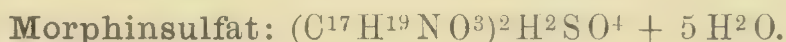
Zum Nachweis von Apomorphin, welches zuweilen im Morphinhydrochlorid gefunden ist, versetze man 5 ccm der wässerigen Lösung desselben mit einem Tropfen Kaliumcarbonatlösung (1 : 2) und setze die Mischung unter zeitweiligem Umschütteln eine Stunde lang der Luft aus. Bei Anwesenheit von Apomorphin nimmt die Mischung sehr bald eine grünliche Färbung an; schüttelt man dieselbe alsdann mit Äther oder Chloroform, so färben sich diese Lösungsmittel rot bzw. violett.

Das Morphinhydrobromid: $C^{17}H^{19}NO^3, HBr + 2H^2O$, wird entweder entsprechend dem Morphinhydrochlorid dargestellt oder derartig bereitet, daß man 10 Tle. Morphinsulfat und 3,2 Tle. Bromkalium mit wenig heißem Wasser übergießt, die Mischung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit heißem Alkohol extrahiert. Die auf diese Weise erzielte Lösung ist alsdann von Alkohol zu befreien und der Salzrückstand aus wenig heißem Wasser umzukristallisieren. - 10 Tle. Morphiumsulfat liefern theoretisch 10,6 Tle. Morphiumhydrobromid. Das Morphinhydrobromid bildet lange, weiße, zu dichten Büscheln gruppierte Nadeln, welche ihr Kristallwasser bei 100° verlieren. In seinen Löslichkeitsverhältnissen gleicht es im wesentlichen dem Morphinhydrochlorid.

Das Morphinhydrojodid: $C^{17}H^{19}NO^3, HJ + 2H^2O$, kann sowohl durch Auflösen von Morphin in Jodwasserstoffsäure als auch durch Fällung von konzentrierter Morphinacetatlösung mit Jodkalium erhalten werden. Es bildet lange, weiße, seidenglänzende, zu Rosetten gruppierte Nadeln, welche bei 100° ihr Kristallwasser verlieren, um es beim Stehen an der Luft allmählich wieder vollständig aufzunehmen. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leichter dagegen in heißem.

Das Morphinhydrofluorid bildet lange, farblose, in Wasser schwer lösliche Nadeln.

Das Morphinhydrocyanid ist nicht existenzfähig oder doch nur von sehr geringer Beständigkeit. Cyankalium scheidet aus Morphinsalzlösungen nur Morphin ab.



Morphinsulfat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2SO^4 + 5H^2O$.

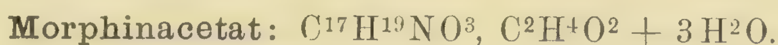
Die Darstellung des Morphinsulfats geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Hydrochlorids.

Eigenschaften. Das Morphinsulfat bildet weiße, nadelförmige Kristalle, welche sich bei 15° in 22 Tln. Wasser zu einer neutral reagierenden, stark bitter schmeckenden Flüssigkeit lösen. Salzsäure scheidet aus der kalt gesättigten Lösung des Morphinsulfats einen weißen Niederschlag aus. Bei 100° verliert das Salz seinen gesamten Kristallwassergehalt (Regnault).

Prüfung. Die Reinheit des Morphinsulfats ist in ähnlicher Weise wie die des Hydrochlorids zu konstatieren. Bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, verliere es höchstens 12 Proz. an Gewicht.

Das Morphinnitrat: $C^{17}H^{19}NO^3, HNO^3$, bildet farblose, sternförmig gruppierte, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Das neutrale Morphinphosphat, bereitet durch Neutralisation von offizineller Phosphorsäure mit gepulvertem Morphin, scheidet sich aus der beim freiwilligen Verdunsten resultierenden sirupartigen Lösung in glänzenden Prismen, bisweilen auch in Würfeln aus.



Morphinacetat: $C^{17}H^{19}NO^3, C^2H^4O^2 + 3H^2O$.

Molekulargewicht: 399 (*399,24 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{17}H^{19}NO^3$: 71,42; $C^2H^4O^2$: 15,04; H^2O: 13,54.)

Morphium aceticum, Morphiumacetat.

Darstellung. Die Bereitung eines vollkommen neutralen Morphinacetats obiger Zusammensetzung ist mit sehr großen Schwierigkeiten verknüpft, da dieses Salz sehr leicht sirupförmige, übersättigte Lösungen bildet, aus denen sich, selbst wenn dieselben noch sauer reagieren, ein Gemenge von freiem Morphin mit Morphinacetat ausscheidet. Zur Darstellung des Morphinacetats übergieße man 10 Tle. zerriebenen reinen Morphins mit der dreifachen Menge warmen Wassers, füge 7 Tle. verdünnter Essigsäure (von 30 Proz.) zu, filtriere die erzielte Lösung heiß und verdunste sie bei 50 bis 60° bis auf 20 Tle. Da gewöhnlich beim Erkalten einer derartig bereiteten Lösung das Morphinacetat infolge eingetretener Übersättigung nicht sofort auskristallisiert, so füge man der erkalteten, neutral oder schwach sauer reagierenden Flüssigkeit eine geringe Menge festen Morphinacetats zu und stelle sie alsdann an einen kühlen Ort zur Kristallisation beiseite. Ist nach einiger Zeit die Flüssigkeit zu einer kristallinischen Masse erstarrt, so sauge oder presse man dieselbe ab und trockne sie bei gewöhnlicher Temperatur.

Eigenschaften. Das Morphinacetat bildet gewöhnlich ein weißes oder gelblichweißes, mehr oder minder kristallinisches, nach Essigsäure riechendes Pulver, seltener lockere, feine Kristallnadeln. Im möglichst neutralen Zustande löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 12 Tln. Wasser und in 30 Tln. Alkohol von 90 Proz. In der Wärme, namentlich bei Gegenwart von etwas freier Essigsäure, ist es weit leichter löslich. Das Morphinacetat besitzt nur eine geringe Beständigkeit. Bei längerer Aufbewahrung verliert es einen Teil seines Essigsäuregehaltes; infolgedessen wird es zum Teil unlöslich in Wasser und nimmt oberflächlich eine bräunliche Färbung an. Durch Erwärmen wird die Zersetzung des Salzes wesentlich beschleunigt. Dampft man

die wässerige Lösung des Morphinacetats wiederholt im Wasserbade ein, so verbleibt schließlich essigsäurefreies, gewöhnlich jedoch etwas bräunlich gefärbtes Morphin. Auch schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich unter Braunfärbung allmählich eine ähnliche Zersetzung (Merck u. a.).

Prüfung. Die Brauchbarkeit des Morphinacetats ergibt sich zunächst durch die Farbe und durch die möglichst vollständige Löslichkeit in der 20fachen Menge Wasser. Letztere Lösung sei kaum gefärbt, reagiere neutral oder doch nur schwach sauer und werde auf Zusatz einer geringen Menge freier Essigsäure vollständig geklärt. Auf Narcotin werde es ebenso wie das Hydrochlorid geprüft. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Morphinacetat, besonders nach längerer Aufbewahrung, gewöhnlich mit gelblicher Farbe auf. Auf dem Platinblech erhitzt, hinterlasse es keinen Rückstand.

Morphinvalerianat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^5H^{10}O^2$, dargestellt durch Übergießen von 10 Tln. fein zerriebenen, reinen Morphins mit der dreifachen Menge verdünnten Alkohols und 4,5 Tln. offizineller Valeriansäure, und freiwilliges Verdunstenlassen der erzielten Lösung an einem mäßig warmen Orte, bildet leicht zersetzbare, nach Valeriansäure riechende, weißliche, fettglänzende, oft ziemlich große, rhombische Kristalle.

Morphinstearat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^{18}H^{36}O^2$, durch Fällung von Morphinhydrochlorid- mit Natriumstearatlösung darstellbar, bildet weiße, glänzende, bei 85⁰ schmelzende Schuppen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind.

Morphinlactat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^3H^6O^3$, durch Neutralisation von Milchsäure mit Morphin darstellbar, bildet ein gelblichweißes Pulver oder tafel- oder nadelförmige Kristalle, die sich in etwa 10 Tln. Wasser lösen.

Morphinoxalat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^2H^2O^4 + H^2O$, bildet rhombische, in etwa 20 Tln. Wasser lösliche Prismen.

Morphinchromat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2H^2CrO^4$, ist nur schwierig rein darstellbar, da durch Wechselwirkung von Kaliumchromat und Morphinsalzlösung Morphin gefällt wird.

Morphintartrat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2C^4H^6O^6 + 3H^2O$, wird bereitet durch Neutralisation mäßig erwärmter Weinsäurelösung (aus 2,5 Tln. Weinsäure bereitet) mit fein gepulvertem, reinem Morphin (etwa 10 Tln.) und langsames Verdunsten der erzielten Lösung. Es bildet warzenförmige, aus dicht verwachsenen Nadeln bestehende Kristallmassen, die sich etwa in 10 Tln. kalten Wassers lösen.

Saures Morphintartrat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^4H^6O^6 + \frac{1}{2}H^2O$, bildet glatte Prismen, die in Wasser schwerer löslich sind als das neutrale Tartrat.

Das Morphinmeconat: $(C^{17}H^{19}NO^3)^2$, $C^7H^4O^7 + 5H^2O$, bildet weißliche, sternförmig gruppierte Nadeln, die sich in Wasser leicht lösen. Es wird dargestellt durch Neutralisation von 2 Mol. fein zerriebenen Morphins mit einer Lösung von 1 Mol. Meconsäure und Eindampfen der klaren Flüssigkeit bei mäßiger Wärme.

Das Morphinsalicylat: $C^{17}H^{19}NO^3$, $C^7H^6O^3$, ist ein weißes, kristallinisches Pulver. Es wird bereitet durch Neutralisation von 10 Tln. gepulverten, reinen Morphins mit einer alkoholischen Lösung von 4,6 Tln. Salicylsäure.

Phtalsaures Morphin, durch Neutralisation von Orthophtalsäure mit Morphin darstellbar, bildet ein amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver.

Diacetylmorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}(C^2H^3O)^2NO^3$, HCl, **Heroinhydrochlorid,** welches als Ersatzmittel des Codeïns arzneilich angewendet wird, ist wesentlich giftiger als das Morphin. Dasselbe wird erhalten durch

Erhitzen von fein gepulvertem, wasserfreiem Morphin mit der doppelten Menge Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach dem Verjagen des überschüssigen Acetylchlorids wird das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst, die Lösung mit Soda gefällt und der hierdurch gebildete Niederschlag, nach dem Auswaschen und Trocknen, aus Essigäther umkristallisiert. Das reine Diacetylmorphin wird hierauf in Alkohol gelöst und die Lösung mit Salzsäure neutralisiert.

Das Diacetylmorphinhydrochlorid bildet farblose Nadeln oder ein weißes, kristallinisches Pulver von bitterem Geschmack. Dasselbe löst sich leicht in Wasser mit saurer Reaktion, schwer in Alkohol, gar nicht in Äther. Es schmilzt gegen 230°. Kalilauge und Ammoniakflüssigkeit fällen aus der wässerigen Lösung des Diacetylmorphinhydrochlorids zunächst die freie Base, lösen jedoch letztere wieder auf, sobald sie im Überschuß zugesetzt werden. Durch Kochen mit Wasser, schneller mit verdünnten Säuren oder Ätzalkalien wird es in Morphin und Essigsäure zerlegt. Das Diacetylmorphinhydrochlorid liefert daher alle Reaktionen des Morphins, bei denen eine Verseifung eintritt, z. B. die Reaktionen von Husemann, Froehde, Marquis, Pellagri und Mecke (s. Morphin). Eisenchlorid ruft jedoch in der wässerigen Lösung keine Blaufärbung hervor, ebensowenig wird ein Gemisch von verdünnter Ferricyankalium- und Eisenchloridlösung sofort blau gefärbt; letzteres geschieht erst nach längerem Stehen. Auch Jodsäure erleidet keine Reduktion.

Wird eine geringe Menge Diacetylmorphinhydrochlorid auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. versetzt, so löst es sich zunächst mit gelber Farbe auf. Nach Verlauf von einigen Minuten tritt jedoch eine Grünfärbung auf, die dann allmählich verblaßt. Beim Erhitzen mit etwas Alkohol und reiner Schwefelsäure tritt der Geruch nach Essigsäureäthyläther auf.

Prüfung. Die Reinheit des Diacetylmorphinhydrochlorids ergibt sich durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die leichte Löslichkeit in Wasser und durch die Flüchtigkeit. Die Lösung in Wasser 1 : 50 werde durch Chlorbaryumlösung und durch verdünnte Schwefelsäure nicht getrübt, sowie durch wenig Eisenchloridlösung nicht blau gefärbt.

Morphinmethylbromid: $C^{17}H^{19}NO^{3} . CH^{3}Br$, **Morphosan**, durch Erhitzen von Morphin mit Brommethyl bei Gegenwart von Alkohol darstellbar, kristallisiert in feinen, farblosen, bei 265 bis 266° schmelzenden Nadeln, welche sich in kaltem Wasser, 1:20, lösen. Morphinäthylbromid: $C^{17}H^{19}NO^{3} . C^{2}H^{5}Br$, bildet farblose, bei 245° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Methylendimorphin: $CH^{2}(C^{17}H^{18}NO^{3})^{2}$, soll beim Erwärmen von Morphin und Formaldehyd mit Wasser und Salzsäure gebildet werden. Aus dieser Lösung wird die freie Base durch Sodalösung in amorphen, in Wasser wenig löslichen Flocken gefällt. Das Hydrochlorid des Methylendimorphins ist in Wasser und Alkohol von 90 Proz. leicht löslich.

Morphincarbonsäureäther: $C^{17}H^{17}NO(OH)O—CO . OC^{2}H^{5}$, wird erhalten beim Schütteln einer Lösung des Morphins in einer äquivalenten Menge Kalilauge mit einer Lösung von Chlorkohlensäureäther in Benzol. Beim Verdunsten des Benzols verbleibt er als firnisartige Masse. Die Salze des Morphincarbonsäureäthers bilden weiße, kristallinische, in Wasser leicht lösliche Pulver (Otto, Holst, Merck).

Morphinschwefelsäure: $C^{17}H^{17}NO(OH)O . SO^{3}H + 2H^{2}O$, entsteht beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 20 g Morphin in 25 ccm Wasser

und 8 g Kalihydrat mit 15 g Kaliumpyrosulfat: $K^2S^2O^7$. Nach anhaltendem Schütteln und 8- bis 10stündigem Stehen wird dann die Mischung mit 350 ccm Wasser verdünnt und das Filtrat mit Essigsäure angesäuert. Die hierdurch ausgeschiedene Morphinschwefelsäure wird schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert. Silberglänzende Nadeln, welche schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther sind. Die Morphinschwefelsäure gibt die meisten Reaktionen des Morphins, ist jedoch viel weniger giftig als dieses (Stolnikow).

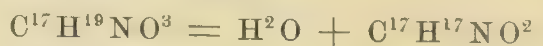
Apomorphin: $C^{17}H^{17}NO^2$ oder $C^{17}H^{15}N(OH)^2$.

Molekulargewicht: 267 (*267,15 O = 16*).

(In 100 Teilen, C: 76,36; H: 6,42; N: 5,24; O: 11,98.)

Apomorphinum.

Das i. J. 1869 von Matthiessen und Wright entdeckte Apomorphin wird gebildet beim Erhitzen von Morphin oder Codeïn mit überschüssiger Salzsäure, wodurch in beiden Fällen unter molekularer Umlagerung das Alkohol-Hydroxyl dieser Basen als Wasser austritt, jedoch gleichzeitig ein zweites Phenolhydroxyl gebildet wird.



$$C^{17}H^{19}NO^3 = H^2O + C^{17}H^{17}NO^2$$

Morphin — Apomorphin



$$C^{17}H^{18}(CH^3)NO^3 + HCl = H^2O + CH^3Cl + C^{17}H^{17}NO^2$$

Codeïn — Apomorphin.

Bei der Einwirkung der Salzsäure auf Morphin wird als Zwischenprodukt β-Chloromorphid: $C^{17}H^{18}NO^2.Cl$, gebildet. Letztere Verbindung entsteht als Hauptreaktionsprodukt, wenn das Morphin 13 Stunden lang mit der 5fachen Menge rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 65° erhitzt wird. Dasselbe kristallisiert aus Äther in farblosen, zu Drusen vereinigten, bei 188° schmelzenden Prismen. Das Hydrochlorid des β-Chloromorphids ist in Wasser leicht löslich. Dasselbe bildete in der jüngsten Zeit einen wesentlichen Bestandteil einiger minderwertiger käuflicher Apomorphinhydrochloride (s. dort).

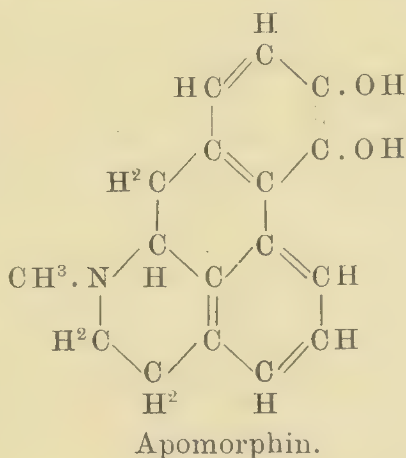
Apomorphin entsteht ferner beim Erhitzen von Morphin mit konzentrierter Chlorzinklösung, sowie bei Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf dieses Alkaloid (s. S. 1703).

Darstellung. Zur Gewinnung des Apomorphins erhitzt man 1 Tl. reinen Morphins mit 10 Tln. Salzsäure von 25 Proz. im zugeschmolzenen Rohr 2 bis 3 Stunden lang auf 140 bis 150°, versetzt alsdann den erkalteten Rohrinhalt mit Natriumbicarbonat im geringen Überschuß und schüttelt die Flüssigkeit unter möglichstem Luftabschluß mit Äther oder Chloroform rasch aus. Unverändert gebliebenes Morphin bleibt hierbei ungelöst. Fügt man hierauf der Lösung des Apomorphins in Äther oder Chloroform etwas konzentrierte Salzsäure zu, so bedecken sich die Wandungen des betreffenden Gefäßes alsbald mit Kristallen von Apomorphinhydrochlorid. Nach Reinigung letzterer Verbindung durch Umkristallisation aus wenig heißem Wasser wird die freie Base daraus durch Natriumbicarbonat abgeschieden.

Eigenschaften. Das Apomorphin ist im frisch gefällten Zustande eine rein weiße, amorphe Masse, welche schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Da in dem Apomorphin zwei Phenolhydroxyle (s. unten) enthalten sind, so löst es sich leicht in Kali- und Natronlauge auf. An der Luft erleidet es unter Grünfärbung sehr rasch eine Veränderung. Die vermutlich infolge Aufnahme von Sauerstoff grün gewordene Masse löst sich zum Teil mit schön grüner Farbe in Wasser

und in Alkohol auf, dagegen wird sie von Äther und Benzol mit purpurroter, von Chloroform mit violetter Farbe gelöst. Die wässerigen und die alkoholischen Lösungen des reinen Apomorphins sind ungefärbt, sie nehmen jedoch bei der Berührung mit der Luft ebenfalls bald eine grüne Färbung an. Eisenchlorid färbt diese Lösungen zunächst rosenrot, alsbald violett und endlich schwarz. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit dunkelroter bis violetter Farbe. Froehdesches Reagens (0,05 Ammoniummolybdat : 1 ccm Schwefelsäure) ruft eine grüne, allmählich in Blau übergehende Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure wird durch Apomorphin schmutzig blaugrün, Selenschwefelsäure (s. S. 1705) dunkelviolett bis blauviolett gefärbt. Über die Pellagrische Reaktion s. S. 1704. Die Lösungen der Salze edler Metalle werden von Apomorphin, besonders in der Wärme, reduziert; s. auch Apomorphinhydrochlorid. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagenzien verursacht in Apomorphinlösungen Fällungen.

Wird Apomorphinhydrochlorid, in Amylalkohol suspendiert, mit Diazomethan behandelt, so geht es in das schwierig kristallisierende Dimethylapomorphin: $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^2$, über. Letzteres kann durch erschöpfende Methylierung in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und eine in rhombischen, bei 30° schmelzenden Tafeln kristallisierende Verbindung $C^{14}H^7(O.CH^3)^2.CH = CH^2$, gespalten werden, die durch Oxydation mit $KMnO^4$ in Acetonlösung Dimethoxyphenanthrencarbonsäure: $C^{14}H^7(O.CH^3)^2—CO.OH$, liefert; gelbliche, bei 190° schmelzende Nadeln (Pschorr).



Apomorphin.

Benzoylchlorid führt das Apomorphin in alkalischer Lösung in Dibenzoylapomorphin: $C^{17}H^{15}N(O.C^7H^5O)^2$, über; farblose, bei 156 bis 158° schmelzende Nadeln.

Nach diesem Verhalten trägt das Apomorphin den Charakter eines zweiatomigen Phenols, und zwar ist dasselbe, ebenso wie das Morphin, als ein Abkömmling des Phenanthrens: $C^{14}H^{10}$, zu betrachten.

Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl.

Molekulargewicht: 303,5 (*303,61 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{17}H^{17}NO^2$: 87,97; HCl: 12,03.)

Apomorphinum hydrochloricum, salzsaures Apomorphin.

Das nach vorstehenden Angaben bereitete Apomorphinhydrochlorid bildet kleine, weiße oder grünlichweiße, glänzende Blättchen von neutraler Reaktion. Es löst sich bei 15° in etwa 50 Tln. Wasser und in 40 Tln. Alkohol von 90 Proz.; in Äther oder Chloroform ist es fast unlöslich. Von überschüssiger Natronlauge wird es vollständig gelöst; die Lösung nimmt an der Luft rasch eine rote und allmählich eine schwarze Färbung an. An feuchter Luft färbt sich das Apomorphinhydrochlorid, namentlich bei Zutritt von Licht, bald grün. Eine ähnliche Veränderung erleidet unter den gleichen Bedingungen auch die wässerige Lösung desselben. Durch Zusatz einer geringen Menge Salzsäure wird die Haltbarkeit der wässerigen Lösung erhöht. Ein weiterer Zusatz von Salzsäure vermindert die Löslichkeit des Apomorphinhydrochlorids.

Im Exsikkator oder im Wassertrockenschrank verlieren die käuflichen Präparate 3,6 bis 3,9 Proz. an Gewicht. Das auf diese Weise getrocknete Salz nimmt beim Stehen an der Luft wieder das ursprüngliche Gewicht an.

Das Apomorphinhydrochlorid zeigt die für Apomorphin angegebenen Reaktionen (s. oben). Ein Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung (1 : 10) färbt 10 ccm der wässerigen Lösung (1 : 10000) blau. Werden ferner 10 ccm wässeriger Apomorphinhydrochloridlösung (1 : 10000) mit 1 ccm Chloroform versetzt und nach dem Alkalisieren mit Natronlauge sofort mit Luft geschüttelt, so nimmt die wässerige Lösung vorübergehend eine rotviolette, das Chloroform eine blaue Färbung an.

Das Apomorphinhydrochlorid findet als Emeticum arzneiliche Anwendung. Es werde vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt.

Prüfung. Die Reinheit des Präparates ergibt sich zunächst durch die Flüchtigkeit und durch das Äußere. Dasselbe bilde lockere, gleichmäßige, gut ausgebildete Kriställchen von weißer oder höchstens grünlichweißer Farbe. Amorphes, polymeres Apomorphinhydrochlorid würde dem Präparat mehr eine pulverige, ungleichmäßige Beschaffenheit verleihen. Die frisch bereitete wässerige Lösung desselben sei klar, neutral, farblos oder doch nur wenig gefärbt. Präparate, deren wässerige Lösung (1 : 100) smaragdgrün gefärbt ist, sind zu verwerfen. Beim Schütteln des trockenen Salzes mit Äther werde letzterer gar nicht oder doch nur blaßrötlich gefärbt.

Die Gegenwart von β-Chloromorphidhydrochlorid: $C^{17}H^{18}NO^2 . Cl, HCl$, würde die Löslichkeit des Apomorphinhydrochlorids in Wasser bedeutend erhöhen. Zum Nachweis desselben bringe man eine Lösung von 0,1 g des Salzes in 10 ccm Wasser und 20 ccm Äther in einen Scheidetrichter, füge 5 ccm kalt gesättigter wässeriger Natriumbicarbonatlösung zu und schüttle bis zur Lösung des gebildeten Niederschlags. Die wässerige Flüssigkeit werde alsdann abgelassen, der Äther 3 mal mit je 10 ccm Wasser gewaschen und hierauf in einem Reagenzglase verdunstet. Der Rückstand werde alsdann mit 5 ccm chlorfreier, konzentrierter Salpetersäure, in der 0,025 g gepulvertes Silbernitrat gelöst ist, übergossen und das Gemisch, nachdem es 10 Minuten lang gestanden hat, eine Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt: es trete keine Ausscheidung von Chlorsilber ein (Boehringer).

Apomorphinmethylbromid: $C^{17}H^{17}NO^2 . CH^3Br$, **Euporphin**, wird durch mehrtägige Einwirkung von Brommethyl auf ätherische Apomorphinlösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Auch durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf Apomorphin und Umsetzen des hierbei gebildeten methylschwefelsauren Salzes des Methyl-Apomorphins mit gesättigter Bromkaliumlösung läßt sich das Euporphin darstellen. Dasselbe bildet beim Umkristallisieren aus Methylalkohol kleine weiße oder gelblichweiße Nadeln oder Blättchen, die getrocknet bei 155 bis 156° schmelzen. In Wasser, Alkohol und Methylalkohol ist das Apomorphinmethylbromid leicht löslich, in Äther und Chloroform unlöslich. Es ist etwas weniger leicht zersetzlich als das Apomorphin, jedoch bräunt es sich an feuchter Luft, besonders am Licht. Auch die wässerige Lösung nimmt allmählich bräunliche Farbe an. In den Reaktionen zeigt das Apomorphinmethylbromid Ähnlichkeit mit dem Apomorphin. Salpetersäure, Chlorwasser und Bromwasser färben die Lösung blutrot. Mit Natronlauge geschüttelt färbt es sich bald braun bis schwarz. Auf ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt es reduzierend. Froehdesches Reagens ruft eine grüne Färbung hervor. An Stelle von Apomorphin arzneilich empfohlen (J. D. Riedel).

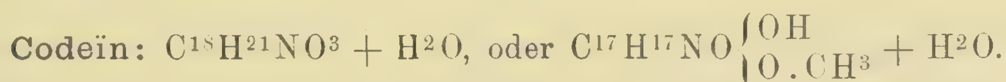
Isomorphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, entsteht beim Kochen von α-Chloromorphid oder α-Bromomorphid (s. S. 1706) mit der 10 fachen Menge Wasser. Farblose, bei 247° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Äthylalkohol und in heißem Wasser sind. Linksdrehend. Wirkt nicht narkotisch.

β-Isomorphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, wird aus α-Chloromorphid oder α-Bromomorphid, neben Isomorphin (s. oben) erhalten. Rhombische, bei 182° schmelzende Pyramiden, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. Linksdrehend (Schryver, Lees).

γ-Isomorphin: $C^{17}H^{19}NO^3$, wird neben Isomorphin und β-Isomorphin gebildet und kann davon durch seine Schwerlöslichkeit in Aceton getrennt werden. Es bildet derbe, farblose, bei 278° schmelzende Kristalle, welche schwer löslich in Alkohol und in Aceton sind. Linksdrehend (Knorr, Oppé).

Durch Methylierung geht das Isomorphin in Isocodeïn, das β-Isomorphin in β-Isocodeïn, das γ-Isomorphin in Pseudocodeïn (s. dort) über.

Das **Pseudomorphin** des Opiums: $C^{34}H^{36}N^2O^6$, ist identisch mit Oxydimorphin (s. S. 1706). Die Salze des Pseudomorphins sind in Wasser sehr schwer löslich.



Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, oder $C^{17}H^{17}NO\begin{cases}OH\\O.CH^3\end{cases} + H^2O$.

Molekulargewicht: 317 (*317,19 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 68,10; H: 6,67; N: 4,42; O: 15,13; H^2O: 5,68.)

Syn.: *Codeïnum*, Methylmorphin.

Das Codeïn ist i. J. 1832 von Robiquet entdeckt worden. Dasselbe findet sich in wechselnden Mengen (0,2 bis 0,8 Proz.) in allen Opiumsorten des Handels. Die Überführung des Morphins in Codeïn realisierten Grimaux, Hesse, Knoll, Bayer & Co., Merck u. a.

Darstellung. Zur Gewinnung des Codeïns wird das bei der Morphindarstellung resultierende Gemenge von Morphin- und Codeïnhydrochlorid in Wasser gelöst und aus dieser Lösung das Morphin durch Ammoniak abgeschieden. Beim Eindampfen des ammoniakalischen Filtrats scheidet sich bei genügender Konzentration Codeïnhydrochlorid aus, welches durch Umkristallisation von anhaftendem Salmiak und von kleinen Mengen beigemengtem Morphinhydrochlorid leicht befreit werden kann. Das gereinigte Codeïnhydrochlorid wird hierauf durch überschüssige Kalilauge zersetzt, das abgeschiedene Alkaloid mit wenig kaltem Wasser gewaschen und zuerst aus Äther, schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert.

Zur Trennung von Codeïn und Morphin wird von Plugge das Rhodankalium empfohlen, welches in genügend verdünnten (4 Proz. oder weniger) Lösungen nur das Codeïn, nicht das Morphin fällen soll.

Synthetisch wird das Codeïn aus Morphin in folgender Weise dargestellt: a) 1 Mol. Morphin wird mit 1 Mol. Natrium- oder Kaliumhydroxyd oder Natriummethylat und 1 Mol. Jodmethyl in Methylalkohol auf etwa 60° erhitzt und das gebildete Methylmorphin schließlich aus dem Reaktionsprodukt durch Äther ausgezogen (Grimaux, Hesse); b) 1 Tl. Morphin wird in 2 Tln. Alkohol von 90 Proz. unter Zusatz von etwas Kali- oder Natronlauge gelöst, die Lösung mit methylschwefelsaurem Kalium- oder Natrium in berechneter oder überschüssiger Menge versetzt und dann 2 Stunden am Rückflußkühler im Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit Schwefelsäure neutralisiert, der Alkohol daraus verjagt, der Rückstand mit Wasser verdünnt, das unverändert gebliebene Morphin mit Ammoniak gefällt und aus dem Filtrat das Codeïn mit Benzol ausgeschüttelt (Knoll). c) Morphin wird mit einer berechneten Menge von Kalilauge als Morphinkalium: $C^{17}H^{18}NO^2.OK$, gelöst und diese Lösung mit Nitrosomethylurethan (s. S. 846) und dann mit Kalilauge versetzt. Das hierdurch erzeugte Diazomethan wirkt in statu nascendi methylierend auf das Morphin ein und er-

zeugt infolgedessen Codeïn (Bayer & Co.). d) Eine Lösung von 8,7 Tln. Natrium in 700 Tln. Methylalkohol wird mit 100 Tln. Morphin und 41,6 Tln. Dimethylsulfat versetzt und das Gemisch gelinde erwärmt. Das Filtrat von dem ausgeschiedenen Natriummethylsulfat wird alsdann durch Destillation von dem Methylalkohol befreit und aus dem Rückstande das Codeïn, wie unter b) angegeben ist, isoliert (E. Merck).

Bei diesen Synthesen wird das Wasserstoffatom des in dem Morphin enthaltenen Phenylhydroxyls durch CH^3 ersetzt (vgl. S. 1708).

Eigenschaften. Das Codeïn scheidet sich aus seiner Lösung in wasserfreiem Äther oder Benzol in kleinen, stark glänzenden, bei 155° schmelzenden, wasserfreien, rhombischen Kristallen aus. Aus wasserhaltigem Äther oder aus Wasser kristallisiert es in farblosen, durchsichtigen, bei 152 bis 153° schmelzenden, oft sehr großen, rhombischen Oktaedern, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. An trockener Luft und bei mäßiger Wärme verwittern letztere Kristalle oberflächlich; bei 100° verlieren sie ihr Kristallwasser vollständig. Das Codeïn löst sich bei 15° in 118 Tln., bei 100° in 15 Tln. Wasser zu einer bitter schmeckenden, stark alkalisch reagierenden, die Polarisationsebene des Lichtes nach links ablenkenden Flüssigkeit. In kochendem Wasser schmilzt es zu farblosen Öltropfen, welche bei Anwendung einer zur Lösung ausreichenden Wassermenge sich allmählich auflösen. In Alkohol, Äther, Amylalkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist das wasserhaltige Codeïn leicht löslich, sehr wenig dagegen in Petroleumäther. In wässerigem Ammoniak löst es sich ebenso reichlich wie in Wasser, dagegen ist es fast unlöslich in Kali- oder Natronlauge; es wird daher durch letztere Flüssigkeiten aus seinen Salzlösungen abgeschieden.

In konzentrierter reiner Schwefelsäure löst sich das Codeïn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Färbung auf; bei mehrtägigem Stehen oder sogleich beim gelinden Erwärmen nimmt diese Lösung eine bläuliche Färbung an. Erwärmt man Codeïn mit reiner konzentrierter Schwefelsäure[1]), der eine sehr geringe Menge von Eisenchloridlösung (ein Tropfen Eisenchloridlösung von 1,28 spez. Gew. auf 100 g Schwefelsäure) zugesetzt ist, so nimmt die Lösung eine tiefblaue Färbung an (Hesse, Lindo). Fügt man der auf etwa 150° erhitzten Lösung von Codeïn in reiner konzentrierter Schwefelsäure nach dem Erkalten einen Tropfen Salpetersäure zu, so tritt infolge einer Bildung von Apomorphin eine blutrote Färbung auf. Das Codeïn liefert daher auch die Pellagrische Reaktion (s. S. 1704). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung des Codeïns und seiner Salze nicht. Auch auf Ferricyankalium und Eisenchlorid, sowie auf Jodsäure wirkt das Codeïn nicht ein (s. S. 1705). Froehdesches Reagens löst das Codeïn anfangs mit gelblicher, alsbald in tief Grün und endlich in Blau übergehender Farbe. Bei gelinder Erwärmung treten die gleichen Farbenerscheinungen, jedoch in schnellerer Aufeinanderfolge, ein. Gegen Vanadinschwefelsäure verhält sich das Codeïn ähnlich wie gegen Froehdesches Reagens. Selenschwefelsäure nimmt durch Codeïn eine smaragdgrüne, allmählich in Stahlblau übergehende, Formaldehydschwefelsäure sofort eine blauviolette Färbung an. Fügt man der Lösung des Codeïns in konzentrierter Schwefelsäure zwei oder drei Tropfen einer konzentrierten Rohrzuckerlösung zu, so färbt sich dieselbe beim gelinden Erwärmen schön purpurrot (Schneider). Verteilt man eine geringe Menge Codeïn auf einem Uhrglase mit zwei Tropfen Natriumhypo-

---

[1]) Schwefelsäure, die eine geringe Menge seleniger Säure enthält, liefert bei dieser Reaktion nur eine grüne Färbung.

chloritlösung und fügt dann vier Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zu, so tritt eine Blaufärbung auf (Faby).

Wirkt konzentrierte Schwefelsäure 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur auf Codeïn ein, so resultiert eine rotgefärbte Flüssigkeit, aus deren wässeriger Lösung Natriumcarbonat amorphe, grünlichweiß gefärbte Massen (Apocodeïn) abscheidet. Leitet man alsdann in das Filtrat hiervon CO^2 ein und überläßt dies Liquidum hierauf sich selbst, so scheiden sich allmählich weiße, seidenglänzende Nadeln von Sulfocodid: $C^{18}H^{20}NO^2.SO^3H + 5H^2O$, aus.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Codeïn mit braunroter Farbe. Erwärmt man die Base mit verdünnter Salpetersäure (1,06 spez. Gew.) so lange, bis Ammoniak in einer herausgenommenen Probe einen starken Niederschlag erzeugt, so scheidet sich beim Neutralisieren mit Ammoniak Nitrocodeïn: $C^{18}H^{20}(NO^2)NO^3$, in silberglänzenden Blättchen ab.

Wird das Codeïn mit Salzsäure von 25 Proz. 12 Stunden lang im Wasserbade erhitzt, so geht es in salzsaures α-Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, HCl, über:



$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = H^2O + C^{18}H^{20}ClNO^2, HCl.$$

Die gleiche Verbindung entsteht, wenn PCl^5 bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden lang auf entwässertes, in Chloroform gelöstes Codeïn einwirkt (Vongerichten, Göhlich).

Das α-Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, welches zu betrachten ist als Codeïn, in dem die Alkohol-Hydroxylgruppe durch Cl ersetzt ist, bildet glänzende, bei 148° schmelzende Blättchen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Ligroin sind. Beim Erhitzen mit Wasser auf 130 bis 140° wird es wieder in Codeïn zurückverwandelt. Wird das α-Chlorocodid unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure in der 10fachen Menge Wasser gelöst und diese Lösung 5 Stunden lang gekocht, so geht es in Pseudocodeïn (s. unten) über. Durch 20 Minuten langes Erhitzen auf 155 bis 157° wird das α-Chlorocodid in das bei 156° schmelzende β-Chlorocodid: $C^{18}H^{20}ClNO^2$, verwandelt. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn das Codeïn mit konzentrierter Salzsäure 24 Stunden lang auf 65° erwärmt wird. Beim Kochen von β-Chlorocodid mit Wasser unter Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure wird das in rhombischen, bei 172° schmelzenden Prismen kristallisierende Isocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, neben flüssigem β-Isocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, Allopseudocodeïn, gebildet. Die beiden Isocodeïne sind linksdrehend.

Codeïn und Isocodeïn, sowie Pseudocodeïn und β-Isocodeïn sind je stereoisomer, da erstere beiden Basen bei der Oxydation Codeïnon (s. unten), letztere beiden das bei 174° schmelzende Pseudocodeïnon: $C^{18}H^{19}NO^3$, liefern.

α- und β-Chlorocodid werden durch Alkohol und Zinkstaub zu rechtsdrehendem, durch Alkohol und Natrium zu linksdrehendem Desoxycodeïn: $C^{18}H^{21}NO^2$, reduziert; farblose, bei 126° schmelzende Blättchen (Knorr).

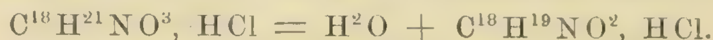
Pseudocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3 + H^2O$, entsteht nach Merck auch als Nebenprodukt bei der Darstellung des Apocodeïns. Zur Gewinnung desselben erhitzt man Codeïn zwei Stunden lang im Wasserbade mit einem Gemisch aus Schwefelsäure und Wasser 1 : 1 und fällt hierauf die Base durch Natriumcarbonatlösung. Dieselbe ist durch Umkristallisieren aus heißem Ligroin und später aus Essigäther oder verdünntem Alkohol zu reinigen (Göhlich). Das Pseudocodeïn bildet farblose, nadelförmige Kristalle, die im wasserfreien Zustande bei 180° schmelzen. Das Pseudocodeïn stimmt in seinen Reaktionen mit dem Codeïn überein.

Wirkt rauchende Salzsäure auf Codeïn 12 bis 15 Stunden lang unter Druck (bei 140 bis 150°) ein, so wird neben Chlorocodid Chlormethyl und Apomorphinhydrochlorid: $C^{17}H^{17}NO^2$, HCl, gebildet:



$$C^{18}H^{21}NO^3 + 2HCl = CH^3Cl + H^2O + C^{17}H^{17}NO^2, HCl.$$

Wird Codeïnhydrochlorid mit Chlorzinklösung 15 Minuten lang auf 180° erhitzt, so geht es in amorphes Apocodeïnhydrochlorid: $C^{18}H^{19}NO^2$, HCl, über, welches sich hierbei als zähe Masse ausscheidet (Matthiessen):



$$C^{18}H^{21}NO^3, HCl = H^2O + C^{18}H^{19}NO^2, HCl.$$

Das freie Apocodeïn bildet eine rötliche, amorphe, dem Apomorphin in seinen Eigenschaften ähnliche Masse.

Wirkt ein großer Überschuß von konzentrierter Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von rotem Phosphor auf Codeïn ein, so werden je nach der obwaltenden Temperatur, neben Jodmethyl verschiedene amorphe, jodhaltige Verbindungen erzeugt. Gleichzeitig scheint hierbei auch eine geringe Menge einer wenig beständigen, mit dem Morphin in der Zusammensetzung übereinstimmenden Base: $C^{17}H^{19}NO^3$, gebildet zu werden (Wright).

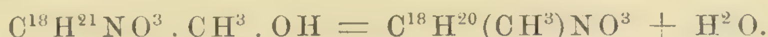
Durch Einwirkung von Chlorgas auf wässerige Codeïnlösung werden nur harzartige Produkte erzeugt. Trägt man jedoch in die auf 70° erwärmte Lösung des Codeïns in verdünnter Salzsäure gepulvertes Kaliumchlorat ein, so wird durch Ammoniak Chlorcodeïn: $C^{18}H^{20}ClNO^3 + 1\frac{1}{2}H^2O$, abgeschieden, welches aus Wasser in farblosen, bei 170° schmelzenden Säulen kristallisiert (Anderson). Fügt man zu fein gepulvertem Codeïn bis zur Lösung kleine Mengen von Bromwasser, so scheidet Ammoniak aus dieser Flüssigkeit weißes, kristallinisches, bei 161 bis 162° schmelzendes Monobromcodeïn: $C^{18}H^{20}BrNO^3$, ab (Vongerichten); bei Anwendung von überschüssigem Bromwasser wird amorphes Tribromcodeïn: $C^{18}H^{18}Br^3NO^3$, gebildet. Läßt man die konzentrierte alkoholische Lösung gleicher Teile Jod und Codeïn einige Zeit stehen, so scheiden sich rubinrote, im reflektierten Licht dunkelviolett erscheinende Kristalle von jodwasserstoffsaurem Codeïndijodid: $C^{18}H^{21}NO^3J^2$, HJ, aus (Jörgensen). Leitet man in konzentrierte alkoholische Lösung von Codeïn Cyangas ein, so bildet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag von Dicyancodeïn: $C^{18}H^{21}NO^3(CN)^2$ (Anderson).

Wird das Codeïn bei 5 bis 10° in schwefelsaurer Lösung mit Chromsäure oxydiert, so entsteht als Hauptprodukt Oxycodeïn: $C^{17}H^{16}NO(O.CH^3)(OH)^2$. Dasselbe bildet farblose, bei 207 bis 208° schmelzende Kristalle, die leicht in Chloroform, sehr schwer in Aceton, Alkohol und Äther löslich sind. In reiner Schwefelsäure löst es sich mit intensiv carminroter Farbe.

Kaliumpermanganat führt das Codeïn in Acetonlösung, durch Umwandlung der CH.OH-Gruppe in die CO-Gruppe, in das ketonartige Codeïnon: $C^{18}H^{19}NO^3$, über. Dasselbe kristallisiert in farblosen, bei 185 bis 186° schmelzenden Prismen, die ziemlich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol und noch schwerer in Äther löslich sind. Isocodeïn (s. oben) liefert bei der Oxydation die gleiche Verbindung. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird das Codeïnon gespalten in Oxäthylmethylamin: $(C^2H^4.OH)CH^3.HN$, und die Diacetylverbindung eines Methyl-Trioxyphenanthrens: $C^{14}H^7(OH)^2O.CH^3$; Schmelzp. 162 bis 163°. Verdünnte Salzsäure führt nach kurzer Zeit beim Kochen das Codeïnon in Thebenin: $C^{18}H^{19}NO^3$, rauchende Salzsäure bei 2- bis 3stündigem Erhitzen auf 100° im Rohr in Morphothebaïn: $C^{18}H^{19}NO^3$ (s. dort) über. Durch Wasserstoff in statu nascendi geht das Codeïnon wieder in Codeïn über (Knorr).

Das Codeïn ist ein tertiäres Monamin; wird es mit Jodmethyl oder mit Jodäthyl und wenig Alkohol auf 100° erhitzt, so scheiden sich beim

Erkalten weiße Nadeln von Codeïnmethyljodid: $C^{18}H^{21}NO^3 . CH^3J$, bzw. von Codeïnäthyljodid: $C^{18}H^{21}NO^3 . C^2H^5J$, aus. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in das wenig beständige Codeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3 . CH^3 . OH$ bzw. in Codeïnäthylhydroxyd: $C^{18}H^{21}NO^3 . C^2H^5 . OH$, über. Wird Codeïnmethyljodid in wässeriger Lösung mit einem Überschuß von Kali- oder Natronlauge aufgekocht, oder das Codeïnmethylhydroxyd in wässeriger Lösung gekocht, so entsteht α-Methylcodeïn: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3$ (Dimethylmorphin, Methocodeïn, α-Methylmorphinmethin):



$$C^{18}H^{21}NO^3 . CH^3 . OH = C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 + H^2O.$$

Zur Darstellung des α-Methylcodeïns löst man 400 g Codeïnmethyljodid in 2 Liter kochenden Wassers, fügt 500 ccm Natronlauge von 25 Proz. zu und kocht diese Mischung 10 Minuten lang. Das Methylcodeïn scheidet sich zunächst als öliges Liquidum aus, welches jedoch bald kristallinisch erstarrt (Knorr).

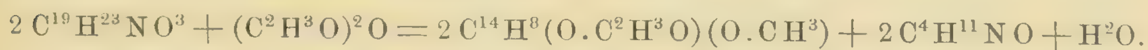
Das α-Methylcodeïn kristallisiert aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol mit 1 Mol. H^2O in farblosen, bei 118,5° schmelzenden Nadeln. Dasselbe ist linksdrehend. Das α-Methylcodeïn verbindet sich in seiner Eigenschaft als tertiäre Base von neuem mit Jodmethyl zu Methylcodeïnmethyljodid: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 . CH^3J$, welches durch feuchtes Silberoxyd in kristallisierbares, stark alkalisches Methylcodeïnmethylhydroxyd: $C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 . CH^3 . OH$, übergeführt werden kann. Wird letztere Verbindung der trockenen Destillation unterworfen, so zerfällt sie in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, Äthylen: C^2H^4, und einen bei 65° schmelzenden Abkömmling des Phenanthrens: $C^{15}H^{10}O^2$, Methyl-Morphenol (Vongerichten):



$$C^{18}H^{20}(CH^3)NO^3 . CH^3 . OH = N(CH^3)^3 + C^{15}H^{10}O^2 + C^2H^4 + 2H^2O.$$

Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure kann das Methyl-Morphenol in Morphenol: $C^{14}H^7O . OH$ (s. S. 1708), verwandelt werden; farblose, bei 135° schmelzende Nadeln. Mit Kalihydrat geschmolzen geht es in Trioxyphenanthren: $C^{14}H^7(OH)^3$, über; farblose, bei 148° schmelzende Blättchen. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert das Morphenol Phenanthren: $C^{14}H^{10}$. Durch Reduktion mit Natrium in absolut alkoholischer Lösung geht das Morphenol in Abkömmlinge des Morphols: $C^{14}H^8(OH)^2$ (s. S. 1708), über.

Wird α-Methylcodeïn mit Essigsäureanhydrid 3 bis 4 Tage lang auf 160 bis 190° erhitzt, so wird Oxäthyldimethylamin: $N(CH^3)^2(C^2H^4 . OH)$, eine dem Cholin (s. S. 771) nahestehende, bei 129° siedende Verbindung, und Acetyl-Methyldioxyphenanthren: $C^{14}H^8(O . C^2H^3O)(O . CH^3)$, welches bei 131° schmilzt, gebildet (Knorr):



$$2C^{19}H^{23}NO^3 + (C^2H^3O)^2O = 2C^{14}H^8(O . C^2H^3O)(O . CH^3) + 2C^4H^{11}NO + H^2O.$$

Bei dieser Reaktion wird nur etwa die Hälfte des angewendeten α-Methylcodeïns im Sinne obiger Gleichung gespalten, die andere Hälfte geht dabei in das damit isomere, amorphe β-Methylcodeïn über, welches rechtsdrehend ist.

Das Acetyl-Methyldioxyphenanthren ist ein direkter Abkömmling des Morphols (s. S. 1708). Wird dasselbe mit Chromsäure in Eisessiglösung oxydiert, so liefert es zunächst ein Chinon: $C^{14}H^6O^2(O . C^2H^3O)(O . CH^3)$, welches die Reaktionen des Phenanthrenchinons (s. S. 1255) zeigt, und bei weiterer Oxydation Phtalsäure: $C^6H^4(CO . OH)^2$ (Vongerichten).

Codeïnäthyljodid und Codeïnäthylhydroxyd lassen sich, entsprechend der Methylverbindung (s. oben), in Äthylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^2H^5)NO^3$, überführen.

Wird Codeïn mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid auf 100° erhitzt, so geht es leicht in Acetylcodeïn: $C^{18}H^{20}(C^2H^3O)NO^3$, über, welches bei 133,5° schmilzt. Erfolgt die Acetylierung bei Gegenwart von Schwefelsäure, so wird das bei 145 bis 146° schmelzende Diacetylcodeïn: $C^{18}H^{19}(C^2H^3O)^2NO^3$, gebildet.

Formylcodeïn: $C^{18}H^{20}(CHO)NO^3$, durch Erhitzen von Codeïn mit Ameisensäure am Rückflußkühler erhalten, kristallisiert aus Alkohol in farblosen, spießigen, bei 180° schmelzenden Nadeln. Das Formylcodeïnhydrochlorid bildet weiße, in Wasser lösliche Nadeln.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder mit sehr konzentrierter Kalilauge entwickelt das Codeïn Methylamin und Trimethylamin. Wird Codeïn mit der 10- bis 15fachen Menge alkoholischer Kalilauge von 20 Proz. 4 bis 6 Stunden lang auf 180° erhitzt, so wird Methyl-Äthylamin: $NH(C^2H^5)(CH^3)$, abgespalten (Skraup).

Das Codeïn findet als schlafbringendes Mittel, besonders als Phosphat und Hydrochlorid arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Codeïns ergibt sich zunächst durch das Äußere (s. oben), durch die Löslichkeit in Wasser, in Salmiakgeist (1 : 80), in Äther (1 : 10), sowie durch das vollständige Verbrennen beim Erhitzen auf dem Platinblech. Durch konzentrierte reine Schwefelsäure (10 ccm) werde 0,1 g zerriebenen Codeïns ohne Färbung gelöst: Narcotin usw. Die wässerige, mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuerte Lösung des Codeïns werde durch Eisenchlorid nicht bläulich gefärbt, ebensowenig trete auf Zusatz von Jodsäurelösung eine Abscheidung von Jod ein: Morphin (s. S. 1705). Die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm der mit Salzsäure angesäuerten Codeïnlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin (s. S. 1706).

Um in gerichtlich-chemischen Fällen, z. B. bei einer Opiumvergiftung, eventuell das Codeïn von Morphin und Narcotin zu trennen, ist zu beachten, daß das Narcotin bereits aus saurer Lösung von Chloroform aufgenommen wird, dagegen das Codeïn erst aus alkalischer Lösung in das Chloroform oder auch in Äther übergeht. Das Morphin wird weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung von Chloroform (erst nach Zusatz von Chlorammonium) oder von Äther aufgenommen. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien zeichnen sich in dem Verhalten gegen Codeïn durch besondere Empfindlichkeit aus: Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium und Quecksilberjodid-Jodkalium (noch in einer Verdünnung von 1 : 30000). Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid und Pikrinsäure sind nur von geringer Empfindlichkeit. Zur weiteren Konstatierung des Codeïns dient besonders sein Verhalten gegen das Froehdesche Reagens, gegen Vanadinschwefelsäure, gegen Selenschwefelsäure, gegen Formaldehydschwefelsäure, sowie gegen salpetersäure- und eisenchloridhaltige, sowie gegen reine konzentrierte Schwefelsäure (s. oben).

Salze des Codeïns.

Das Codeïn ist eine starke Base, die nicht allein die Säuren vollständig neutralisiert, sondern auch in den Auflösungen von Blei-, Kupfer-, Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen Niederschläge hervorruft und Ammoniak aus seinen

Salzen austreibt. Die Codeïnsalze, welche besonders von Anderson, Hesse und Göhlich untersucht wurden, sind meistens kristallisierbar; ihre Lösungen besitzen intensiv bitteren Geschmack. Eisenchlorid ruft in der Lösung der Codeïnsalze keine Färbung hervor: Unterschied von den Morphinsalzen.

Das **Codeïnhydrochlorid:** $C^{18}H^{21}NO^3$, HCl + $2H^2O$ durch Sättigen von heißer, verdünnter Salzsäure mit gepulvertem Codeïn darstellbar, bildet weiße, nadelförmige, in 25 Tln. Wasser von 15° lösliche Kristalle, welche bei 100° das Kristallwasser nur sehr langsam vollständig verlieren. Das Codeïnhydrobromid: $C^{18}H^{21}NO^3$, HBr + $2H^2O$, ähnelt dem chlorwasserstoffsauren Codeïn. Das jodwasserstoffsaure Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^3$, HJ + H^2O (und + $2H^2O$), kristallisiert in langen, weißen Nadeln, die sich in etwa 60 Tln. kalten Wassers lösen. Das Codeïnsulfat: $(C^{18}H^{21}NO^3)^2H^2SO^4$ + $5H^2O$, scheidet sich in weißen, glänzenden, in 32 Tln. kalten Wassers öslichen, rhombischen Prismen oder in langen, weißen Nadeln, die leicht verwittern, ab. Das Codeïnnitrat: $C^{18}H^{21}NO^3$, HNO^3, bildet kleine, prismatische Kristalle. Das Codeïnacetat: $C^{18}H^{21}NO^3$, $C^2H^4O^2$ + $2H^2O$, ist ein in Wasser, Alkohol und Äther leicht lösliches Salz, welches bei der Aufbewahrung Essigsäure abgibt. Das Codeïnsalicylat: $C^{18}H^{21}NO^3$, $C^7H^6O^3$, ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser schwer löslich ist.

Das **Codeïnphosphat:** $C^{18}H^{21}NO^3$, H^3PO^4 + $2H^2O$, *Codeïnum phosphoricum*, scheidet sich auf Zusatz von starkem Weingeist zu einer gesättigten Lösung von Codeïn in offizineller Phosphorsäure in kurzen Prismen oder als ein weißes, kristallinisches Pulver aus. Das abgeschiedene Phosphat ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol nachzuwaschen, zu pressen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Durch Umkristallisieren aus heißem, verdünntem Alkohol scheidet sich ein wasserärmeres Codeïnphosphat: $2(C^{18}H^{21}NO^3, H^3PO^4)$ + H^2O, in farblosen, durchsichtigen, prismatischen Kristallen aus. Nach der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* ist nur das mit 2 Mol. H^2O kristallisierte Salz zu verwenden.

Das Codeïnphosphat ist leicht in Wasser (1 : 3,2), wenig dagegen in Alkohol löslich. Die wässerige Lösung desselben reagiert schwach sauer. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser vollständig (etwa 8,2 Proz.).

Prüfung. Die Reinheit des Codeïnphosphats ergibt sich durch das Äußere, die leichte und vollständige Löslichkeit in Wasser, sowie durch den richtigen Wassergehalt. Bei 100° getrocknet, erleide dasselbe kaum eine Färbung. Die Lösung eines Körnchens Ferricyankalium in 10 ccm Wasser, mit einem Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, werde durch 1 ccm wässeriger Codeïnphosphatlösung (1 : 100) nicht sofort blau gefärbt: Morphin —. Silbernitrat verändere die mit Salpetersäure angesäuerte Codeïnphosphatlösung (1 : 20) nicht; Baryumnitrat trübe sie höchstens nach Verlauf von einigen Minuten schwach. 0,1 g Codeïnphosphat löse sich in 10 ccm reiner Schwefelsäure ohne oder doch nur vorübergehend mit rötlicher Färbung auf.

Codeïnmethylbromid: $C^{18}H^{21}NO^3 . CH^3Br$, **Eucodin**, durch Einwirkung von Brommethyl auf eine Lösung von wasserfreiem Codeïn in Chloroform darstellbar, bildet kompakte, sechsseitige, bei 261° schmelzende Prismen, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen. Codeïnäthylbromid: $C^{18}H^{21}NO^3 . C^2H^5Br$ + $5H^2O$, bildet farblose, bei 245° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Äthylmorphin: $C^{17}H^{17}NO(OH)(O.C^2H^5)$ + H^2O, Codäthylin, wird auf ähnliche Weise aus dem Morphin dargestellt wie das Codeïn. Es scheidet sich aus Wasser in glänzenden, prismatischen, bei 93° schmelzenden Kristallen ab. Auch aus Äther ist es kristallisierbar. Das Äthylmorphin löst

sich in 290 Tln. Wasser; in Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich. In den Reaktionen verhält es sich wie das Codeïn.

Salzsaures Äthylmorphin: $C^{19}H^{23}NO^{3}$, HCl + $H^{2}O$, wird als **„Dionin“** arzneilich angewendet. Weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in 7 Tln. Wasser und in 1,5 Tln. Alkohol löst. Dasselbe ist auf seine Reinheit in ähnlicher Weise zu prüfen wie das Codeïnphosphat (s. S. 1727).

Benzylmorphin: $C^{17}H^{17}NO(OH)(O.C^{7}H^{7})$, ist in Gestalt seines Hydrochlorids als **„Peronin“** arzneilich empfohlen. 1 Tl. Morphin wird mit 0,23 Tln. Natriumäthylat, 0,043 Tln. Benzylchlorid und 20 Tln. absoluten Alkohols am Rückflußkühler gekocht und nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Chlornatriums das schwer lösliche Hydrochlorid durch Zusatz von Salzsäure gefällt. Farblose, glänzende Nädelchen, welche in absolutem Alkohol schwer, in Wasser etwas leichter löslich sind (E. Merck).

Dicodeylmethan: $(C^{18}H^{20}NO^{3})^{2}CH^{2}$ (?), soll beim Digerieren von Codeïn mit Formaldehyd in saurer Lösung gebildet und durch Soda daraus abgeschieden werden. Das Hydrochlorid des firnisartigen Dicodeylmethans ist in Wasser und Alkohol leicht löslich (Höchster Farbwerke).

Thebain: $C^{19}H^{21}NO^{3}$ oder $C^{17}H^{15}(O.CH^{3})^{2}NO$.

Das Thebain ist von Thiboumery entdeckt und alsdann von Pelletier und von Anderson näher untersucht worden. Die chemische Natur des Thebains suchten Hesse, Howard und besonders Freund, Knorr und Pschorr zu erforschen. Dasselbe findet sich nur in geringer Menge im Opium (0,2 bis 0,5 Proz.). Zur Reinigung des Rohthebains (s. S. 1702) löst man dasselbe in wenig verdünnter Essigsäure, entfärbt die Lösung durch Tierkohle und trägt alsdann in dieselbe gepulverte Weinsäure ein. Nach 24stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Thebaintartrat gesammelt, nach dem Abpressen aus wenig kochendem Wasser umkristallisiert, hierauf die Base durch Ammoniak daraus abgeschieden und letztere schließlich aus heißem Alkohol umkristallisiert. Zur Abscheidung des Thebains kann auch Natriumsalicylat dienen.

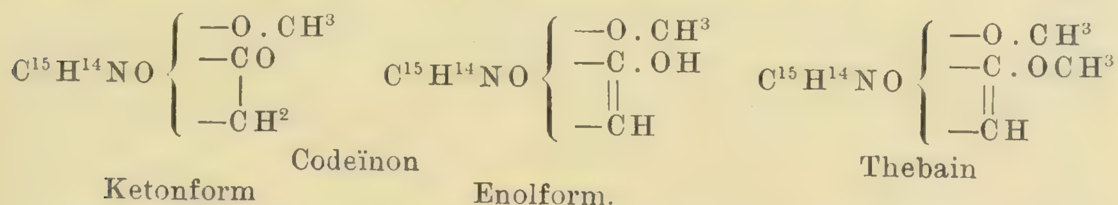
Das Thebain kristallisiert aus verdünntem, heißem Alkohol in farblosen, der Benzoesäure ähnlichen Blättchen, aus starkem Alkohol in dicken Prismen. Es schmilzt bei 193°, besitzt alkalische Reaktion, jedoch keinen Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Chloroform und Benzol. Von Äther bedarf es bei 10° 140 Tle. zur Lösung. Die Lösungen des Thebains sind linksdrehend. Das Thebain ist eine tertiäre, stark giftige Base. Durch Kalilauge, Ammoniak, Kalkmilch und durch Natriumbicarbonat wird es aus seinen Salzlösungen gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Thebain mit tief roter Farbe (noch bei 0,1 mg sichtbar); Froehdesches und Erdmannsches Reagens, sowie Vanadinschwefelsäure verhalten sich ähnlich. Konzentrierte Salpetersäure löst das Thebain mit gelber Farbe. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismutjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Thebain noch in einer Verdünnung von 1:10000 an. Von den Salzen des Thebains sind das salzsaure, salicylsaure und saure weinsaure kristallisierbar.

Wird das Thebain mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erwärmt oder mit der 20fachen Menge Salzsäure vom spez. Gew. 1,04 einmal aufgekocht, so geht es, unter Abspaltung einer Methylgruppe, in die Salze zweier amorpher Basen, des Thebenins und des Thebaicins, über. Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure wird aus dem Thebain ebenfalls eine Methylgruppe ab-

gespalten, jedoch Morphothebain: $C^{18}H^{19}NO^{3}$, gebildet. Nach der Fällung mit Ammoniak liefert das Morphothebain nach dem Kristallisieren aus Benzol farblose, bei 190 bis 191° schmelzende Kristalle, die leicht in Alkohol und Äther löslich sind. Das Morphothebain ist eine tertiäre, nicht giftige Base. Über die Bildung von Thebenin und Morphothebain aus dem damit isomeren Codeïnon, welches bei obigen Reaktionen als Zwischenprodukt auftritt, siehe S. 1724.

Wird eine Lösung von 3 g Thebain in 50 ccm Normal-Schwefelsäure 17 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so wird neben Thebenin, Morphothebain usw. auch Codeïnon: $C^{18}H^{19}NO^{3}$, gebildet. Da Codeïnon durch Reduktion in Codeïn: $C^{18}H^{21}NO^{3}$, übergeht, so kann Thebain auch in Codeïn verwandelt werden.

Das Thebain ist ebenfalls eine tertiäre Base, da es mit Jodalkylen direkte Additionsprodukte liefert. Wird die wässerige Lösung des durch Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Thebainmethyljodid entstehenden Thebainmethylhydroxyds: $C^{19}H^{21}NO^{3}-CH^{3}.OH$, gekocht, so entweicht Tetramethyläthylendiamin: $N^{2}(C^{2}H^{4})(CH^{3})^{4}$. Wird das Thebain mehrere Stunden lang mit Essigsäureanhydrid gekocht, so wird es in Oxäthylmethylamin: $NH(CH^{3})(C^{2}H^{4}.OH)$, und in das bei 94° schmelzende Thebaol: $(CH^{3}.O)^{2}C^{14}H^{7}.OH$ (s. S. 1708), bzw. dessen Acetylderivat gespalten. Letztere Verbindungen entstehen auch neben Oxäthyldimethylamin (siehe S. 1725), wenn Thebainmethyljodid mit Essigsäureanhydrid und Silberacetat gekocht wird. Das Thebain ist ebenso wie das Morphin und Codeïn ein Phenanthrenderivat (s. S. 1709). Das Thebain ist der Methyläther des in der Enolform (s. S. 664 u. 1709) befindlichen Codeïnons:



Codeïnon
Ketonform Enolform.
Thebain

Wird Thebain in absolut alkoholischer Lösung mit Natrium reduziert, so geht es in Dihydrothebain: $C^{19}H^{23}NO^{3}$, über; farblose, bei 154° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und Aceton lösen. Durch Lösen in Salzsäure und Fällen dieser Lösung mit Soda wird das Dihydrothebain in Isocodeïn: $C^{18}H^{21}NO^{3}$, verwandelt.

Das **Thebenin:** $C^{18}H^{19}NO^{3}$, ist eine amorphe, in Äther und in Benzol unlösliche, in kochendem Alkohol schwer lösliche sekundäre Base, deren salzsaures und schwefelsaures Salz kristallisierbar ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Thebenin und seine Salze mit intensiv blauer Farbe. Behandelt man das Thebenin mit Jodmethyl, so entsteht ein gut kristallisierendes, bei 210° schmelzendes Jodmethylat: $C^{20}H^{24}NO^{3}J$, welches beim Erhitzen mit sehr konzentrierter Kalilauge in Trimethylamin und das gut kristallisierende, bei 186° schmelzende Thebenol: $C^{17}H^{14}O^{3}$, zerfällt. Das Thebenin und das Thebenol liefern bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome Pyren: $C^{16}H^{10}$ (s. S. 1255) (Freund).

Das Thebaicin bildet eine gelbe, amorphe Masse, welche in Wasser, Äther und Benzol unlöslich, in kochendem Alkohol schwer löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelblauer, konzentrierte Salpetersäure mit dunkelroter Farbe.

Protopin: $C^{20}H^{19}NO^{5}$, findet sich außer im Opium (Hesse) auch in *Eschscholtzia californica* und *Fumaria officinalis*, sowie in der Wurzel von

Bocconia s. Macleya cordata (Macleyin), von *Chelidonium majus,* von *Sanguinaria canadensis*, von *Glaucium luteum* und in noch vielen anderen Papaveraceen vor (E. Schmidt). Auch in den Knollen von *Corydalis ambigua*, *C. Vernyi* (Makoshi) und *C. solida* (Heyl), in der Wurzel von *Dicentra spectabilis* (Gadamer) und *D. formosa* (Heyl), in dem Kraut von *Dicentra pulsilla* (Asahina), sowie in *Argemone mexicana* und in *Adlumia cirrhosa*, einer kletternden Fumariacee, kommt Protopin vor (Schlotterbeck). Es bildet weiße, warzenförmige Konglomerate oder farblose, durchsichtige, glänzende, bei 207° schmelzende monokline Kristalle, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol und Benzol, sowie in Äther und Chloroform sind. Im amorphen Zustande wird das Protopin von Äther gelöst; beim Stehen scheidet sich jedoch das Alkaloid zum größten Teil allmählich kristallisiert wieder aus. Durch Reduktion des Protopins mit Natriumamalgam soll nach Hopfgartner eine in farblosen, bei 148° schmelzenden Tafeln kristallisierende Base $C^{18}H^{21}NO^4$ entstehen. Das Protopin ist optisch inaktiv. Es enthält weder Methoxylgruppen: $O.CH^3$, noch OH-Gruppen, wohl aber die Gruppe $N.CH^3$ und $—O.CH^2.O—$. Konzentrierte Salpetersäure löst das Protopin in der Kälte farblos, bei gelinder Erwärmung mit gelber Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter, Froehdesches Reagens vorübergehend mit violetter und grüner, dann tiefblauer und endlich schön grüner Farbe. Vanadinschwefelsäure löst es mit violetter, grüner, blaugrüner und endlich intensiv blauer Farbe auf.

Laudanin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^3OH$, bildet kleine, sternförmig gruppierte, farblose, bei 166° schmelzende, rhombische Prismen, die leicht in kochendem Alkohol, sowie in Benzol und Chloroform, schwer in Äther (1 : 647) löslich sind. Das Laudanin liefert mit Säuren gut kristallisierende Salze, ebenso geht es auch mit Basen kristallisierbare Verbindungen ein. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit orangeroter, konzentrierte Schwefelsäure mit blaßrosaroter Farbe; bei etwa 150° geht letztere Färbung in schmutzig Rotviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur mit intensiv rosenroter, bei 150° mit schön dunkelvioletter Farbe. Durch Eisenchlorid färbt es sich smaragdgrün (Hesse).

Das Laudanin ist optisch inaktiv. Dasselbe enthält drei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine Hydroxylgruppe: OH. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung liefert es Metahemipinsäure (s. S. 1740). Durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung geht das Laudanin in Laudaninmethyljodid und in inaktives Laudanosin (s. S. 1734) über.

Laudanidin: $C^{20}H^{25}NO^4$, wird nach Hesse ein dem Laudanin in der Kristallform, den Löslichkeitsverhältnissen und den Reaktionen gleichendes Opiumalkaloid genannt, welches jedoch bei 177° schmilzt und linksdrehend ist. Dasselbe ist vielleicht die linksdrehende Form des Laudanins.

Codamin: $C^{20}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{18}NO(O.CH^3)^2OH$, kristallisiert in großen, farblosen, bei 126° schmelzenden, sechsseitigen Prismen, die leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, sowie nicht unerheblich in heißem Wasser löslich sind. Die freie Base ist geschmacklos, die Salze derselben, welche amorph sind, besitzen bitteren Geschmack. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit dunkelgrüner, konzentrierte, eisenoxydhaltige Schwefelsäure mit blauer Farbe; beim Erwärmen geht letztere Färbung zunächst in Grün und endlich in Dunkelviolett über (Hesse).

Papaverin: $C^{20}H^{21}NO^4$ oder $C^{16}H^9(O.CH^3)^4N$.

Das Papaverin, welches von Merck i. J. 1848 im Opium entdeckt und später von Anderson, O. Hesse, G. Goldschmiedt und A. Pictet näher untersucht wurde, findet sich darin in einer Menge von 0,5 bis 1 Proz. Um das Rohpapaverin (s. S. 1702) von beigemengtem Narcotin usw. zu befreien, führt man es am geeignetsten in das in Wasser schwer lösliche, saure oxalsaure Salz (bei 10^0 1 : 388) über, reinigt letzteres durch wiederholte Umkristallisation, bis es sich farblos in konzentrierter Schwefelsäure löst, führt es alsdann durch Chlorcalcium in das salzsaure Salz über und scheidet endlich aus letzterem die freie Base durch Ammoniak ab.

Das Papaverin kristallisiert in farblosen, geschmacklosen, zarten, bei 147^0 schmelzenden, neutral reagierenden Prismen, welche leicht in heißem Alkohol, Chloroform und Aceton, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther (1 : 258 bei 10^0) und Benzol sind. Optisch inaktiv. Konzentrierte Schwefelsäure löst kleine Mengen reinen Papaverins[1]) ohne Färbung auf; wird die Lösung jedoch erhitzt, so tritt eine dunkelviolette Färbung ein (noch bei 0,05 mg). Übergießt man größere Mengen von Papaverin mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird es infolge der hierbei eintretenden Erwärmung sofort mit violetter Farbe gelöst. Froehdesches Reagens löst das reine Papaverin ohne Färbung, das käufliche dagegen mit violetter, allmählich in Blaugrün, Grün und Gelb übergehender Färbung. Formaldehydschwefelsäure löst das reine Papaverin zunächst mit blaßrosa Färbung, die allmählich in Braun übergeht. Vanadinschwefelsäure wird von reinem Papaverin nicht gefärbt; käufliches Papaverin löst sich mit hellgrüner Farbe. Salpetersäurehaltige, konzentrierte Schwefelsäure, sowie konzentrierte Salpetersäure lösen das reine Papaverin ohne Färbung. Löst man 1 Tl. des Alkaloids in 10 Tln. Salpetersäure von 1,06 spez. Gew. und erhitzt die Lösung bis zum Kochen, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Kristalle von salpetersaurem Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4, HNO^3 + H^2O$, ab, aus denen durch Einwirkung von Ammoniak blaßgelbe Prismen von Nitropapaverin: $C^{20}H^{20}(NO^2)NO^4 + H^2O$, erhalten werden können. Chlorwasser löst das Papaverin mit grünlicher Farbe; auf Zusatz von Ammoniak färbt sich diese Lösung tief rotbraun und nach längerer Zeit fast schwarzbraun. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung des salzsauren Papaverins einen gelben Niederschlag von bromwasserstoffsaurem Brompapaverin: $C^{20}H^{20}BrNO^4, HBr$. Jodtinktur scheidet aus alkoholischer Papaverinlösung allmählich dunkelrote Kristalle von jodwasserstoffsaurem Dijodpapaverin: $C^{20}H^{21}NO^4.J^2, HJ$, ab. Das Papaverin ist eine tertiäre Base; es vereinigt sich mit Jodalkylen zu kristallisierbaren Additionsprodukten. Wird das Papaverinmethyljodid: $C^{20}H^{21}NO^4, CH^3J$, längere Zeit mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so wird es in Methylamin und ein bei 180^0 schmelzendes α-Naphtolderivat: $C^{10}H^6(O.CH^3)^2(OH)-C^6H^3(O.CH^3)^2$, gespalten (H. Decker).

Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure treten aus dem Papaverin vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$, als CH^3J aus, unter Bildung einer wenig beständigen Base $C^{16}H^{13}NO^4$: Papaverolin. Natriumbicarbonat scheidet aus der wässerigen Lösung des hierbei zunächst gebildeten Papaverolinhydrojodids, nach vorhergegangenem Umkristallisieren, das Papaverolin: $C^{16}H^{13}NO^4 + 2H^2O$, als ein weißes, kristallinisches Pulver aus. Beim Schmelzen mit

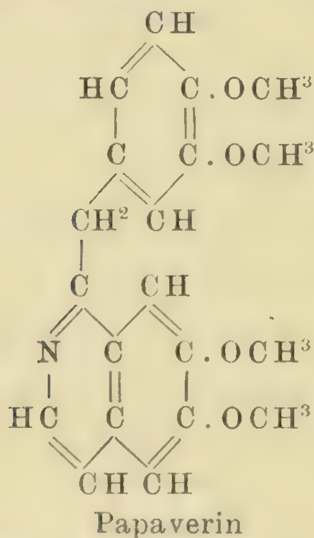
---

[1]) Käufliches, Cryptopin enthaltendes Papaverin löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schon in der Kälte mit blauvioletter Farbe auf.

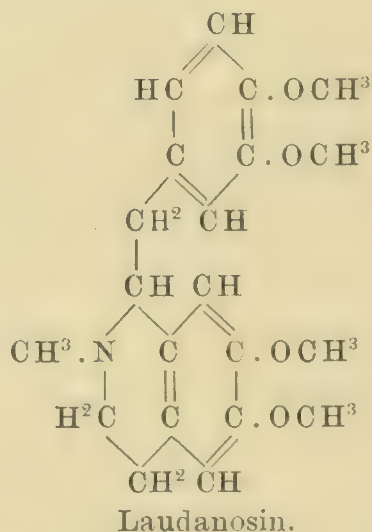
Kalihydrat liefert das Papaverin Methylamin, Protocatechusäure, Homobrenzcatechin-Dimethyläther (s. S. 1115) und wenig Oxalsäure. Kaliumpermanganat führt in der Kälte das Papaverin in schwach saurer Lösung zunächst in Papaveraldin: $C^{20}H^{19}NO^5$, über. Letzteres bildet ein gelbliches, kristallinisches, bei 210° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser und Alkalien, schwer löslich in Alkohol und in Äther ist. Das Papaveraldin ist eine schwache, ketonartige Base, deren Salze zitronengelb gefärbt sind. Beim kurzen Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Veratrumsäure: $(CH^3.O)^2:C^6H^3—CO.OH$, und Dimethoxychinolin: $C^9H^5N(O.CH^3)^2$. Bei weiterer Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Papaverin in der Kälte entstehen Veratrumsäure (s. S. 1192), Meta-Hemipinsäure (s. S. 1740), Oxalsäure, α, β, γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1505) und Dimethoxycinchoninsäure: $C^9H^4N(O.CH^3)^2—CO.OH$ (Schmelzp. 205°). Mit Hydroxylamin liefert das Papaveraldin zwei isomere Papaveraldoxime: $C^{20}H^{19}NO^4:N.OH$, von denen das eine bei 232 bis 235°, das andere bei 253 bis 254° schmilzt.

Bei der Einwirkung von heißer Kaliumpermanganatlösung auf Papaverin, welches in Wasser suspendiert ist, wird neben obigen Produkten Papaverinsäure: $C^{16}H^{13}NO^7 + H^2O$, gebildet. Letztere ist ein weißes, kristallinisches, in Wasser sehr schwer lösliches Pulver, welches bei 233° unter Zersetzung in CO^2 und Pyropapaverinsäure: $C^{15}H^{13}NO^5$, schmilzt. Die Papaverinsäure ist zweibasisch; beim Schmelzen mit Kalihydrat geht sie in Protocatechusäure über.

Durch Zinn und Salzsäure wird das Papaverin in amorphes Tetrahydropapaverin: $C^{20}H^{25}NO^4$, und in kristallisierbares Dihydropapaverin: $C^{20}H^{23}NO^4$, übergeführt; letzteres bildet kleine, bei 200 bis 201° schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind (Pyman). Das Papaverin ist eine schwache tertiäre, zu dem Isochinolin in Beziehung stehende Base. Die Konstitution des Papaverins kommt nach seinem Gesamtverhalten und nach der Synthese desselben durch nachstehende Formel zum Ausdruck:



Papaverin



Laudanosin.

Zur Synthese des Papaverins wird Veratrol: $C^6H^4(O.CH^3)^2$, zunächst durch Einwirkung von Acetylchlorid bei Gegenwart von $AlCl^3$ in das in großen, bei 49 bis 50° schmelzenden Rhomboedern kristallisierende Acetoveratron: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CO—CH^3$, verwandelt und dieses dann durch Amylnitrit und Natriumäthylat in Isonitroso-Acetoveratron: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CO—CH:N.OH$ (Schmelzp. 131°), übergeführt. Letzteres wird hierauf durch Zinnchlorür zu Amido-Acetoveratron: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CO—CH^2.NH^2$, reduziert und dieses dann durch Einwirkung des Chlorids

der Homoveratrumsäure: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CH^2—CO.OH$ (Schmelzp. 99°), in Homoveratroyl-Amidoacetoveratron: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CO—CH^2.NH.CO—CH^2.C^6H^3(O.CH^3)^2$, welches in kleinen, bei 142° schmelzenden Blättchen kristallisiert, verwandelt. Dieses Keton kann durch Natriumamalgam zu einem sekundären Alkohol: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CH.OH—CH^2.NH.CO—CH^2.C^6H^3(O.CH^3)^2$, der in farblosen, bei 124° schmelzenden Nadeln kristallisiert, reduziert und dieser schließlich durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser (Kochen mit P^2O^5 in Xylollösung) in Papaverin: $C^6H^2(O.CH^3)^2.CH{=}CH.N{:}C—CH^2.C^6H^3(O.CH^3)^2$, übergeführt werden (A. Pictet, A. Gams).

Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismutjodid und Jod-Jodkalium fällen das Papaverin noch in einer Verdünnung von 1 : 10000, Gerbsäure, Goldchlorid und Quecksilberjodid-Jodkalium von 1 : 5000 (Dragendorff). Essigsäure löst das Papaverin, ohne jedoch dadurch neutralisiert zu werden; verdünnte Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure rufen in dieser Lösung milchige Trübungen und allmählich Abscheidung der betreffenden Salze hervor.

Das Papaverin findet zeitweilig als schlafbringendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Als Pseudopapaverin: $C^{21}H^{21}NO^4$, bezeichnet Hesse ein dem Papaverin sehr ähnliches, ebenfalls bei 147° schmelzendes Opiumalkaloid.

Papaveramin nennt Hesse ein Opiumalkaloid, welches die blauviolette Färbung bedingen soll, die das Rohpapaverin mit konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gibt. Es bildet zarte, farblose, rhombische Prismen, die bei 142° schmelzen und kaum in Wasser und Alkalien, wenig in Äther, leicht in starkem Alkohol löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blauvioletter Farbe.

Papaverosin soll nach Deschamps in den unreifen Mohnköpfen vorkommen. Farblose, geruchlose, geschmacklose, schwach alkalisch reagierende, lange Nadeln oder dicke, kurze Prismen, die in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe; diese Lösung wird beim Erhitzen rot und auf darauf folgenden Zusatz von etwas Salpetersäure dunkel orangefarben.

Meconidin: $C^{21}H^{23}NO^4$, ist eine bräunlichgelbe, durchsichtige, bei 58° schmelzende, alkalisch reagierende, amorphe Masse, welche leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Aceton löslich ist. Bei Berührung mit starken Säuren erleidet es leicht eine Zersetzung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit olivengrüner, konzentrierte Salpetersäure mit orangeroter Farbe (Hesse).

Cryptopin: $C^{21}H^{23}NO^5$, entdeckt von T. und H. Smith, näher untersucht von Hesse, sowie von Pictet und Kramers, bildet farblose, alkalisch reagierende, bei 218° schmelzende, sechsseitige Prismen oder körnige Kristalle. Es ist im kristallinischen Zustande fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroleumäther, schwer löslich in siedendem Alkohol (1 : 80) und in Chloroform. Im amorphen Zustande wird es von Äther leicht gelöst. Optisch inaktiv. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Base mit dunkelblauvioletter, allmählich in Grün und schließlich in Gelb übergehender Farbe. Ähnlich verhält sich Froehdesches Reagens. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure ruft sogleich eine dunkelviolette Färbung hervor. Konzentrierte Salpetersäure löst das Cryptopin mit orangegelber Farbe. Vanadinschwefelsäure ruft eine lebhaft grüne, Formaldehydschwefelsäure eine violette Färbung hervor. Die Salze des Cryptopins scheiden sich anfänglich meist als gallertartige Massen aus (Hesse). Das Cryptopin enthält zwei Methoxyl-

gruppen: $O.CH^3$, eine $N.CH^3$-Gruppe und wahrscheinlich eine Methylendioxygruppe $-O.CH^2.O-$.

Laudanosin: $C^{21}H^{27}NO^4$ oder $C^{17}H^{15}N(O.CH^3)^4$ (s. auch S. 1732), bildet lockere, weiße Flocken oder weiße, bei 89° schmelzende Nadeln von schwach bitterem Geschmack und stark alkalischer Reaktion. Es löst sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, sowie in siedendem Benzol und Petroleumäther. Rechtsdrehend. Konzentrierte Salpetersäure löst es im ersten Moment farblos auf, die Lösung nimmt jedoch bald eine gelbe Färbung an. Konzentrierte reine Schwefelsäure färbt sich mit Laudanosin schwach rosa; bei 150° geht die Färbung in schmutzig Rotviolett über. Eisenoxydhaltige Schwefelsäure färbt sich damit bei 20° braunrot, bei 150° anfangs grün, dann bleibend dunkelviolett (Hesse).

Inaktives Laudanosin, d-,l-Laudanosin, entsteht aus Laudanin durch Methylierung in alkalischer Lösung (entsprechend der Darstellung von Codeïn aus Morphin, s. S. 1721). Dasselbe schmilzt bei 115° (Kauder). d-,l-Laudanosin läßt sich nach A. Pictet als Methyl-Tetrahydropapaverin darstellen, wenn man Papaverin-Methylchlorid mit Zinn und Salzsäure reduziert. Dasselbe bildet weiße, bei 115° schmelzende Nadeln. Durch Überführung in das chinasaure Salz kann das Methyl-Tetrahydropapaverin in naturelles Rechts-Laudanosin und dessen optischen Antipoden, Links-Laudanosin, die je bei 89° schmelzen, gespalten werden (A. Pictet). Wird das inaktive Laudanosin der erschöpfenden Methylierung (s. S. 1547) unterworfen, so wird es in Trimethylamin und in Vinyl-Tetramethoxystilben: $(C^2H^3)(O.CH^3)^2.C^6H^2-CH{=}CH.C^6H^3(O.CH^3)^2$, gespalten; farblose, bei 94 bis 95° schmelzende Nadeln (H. Decker).

Bei der Oxydation mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Laudanosin in Veratrumaldehyd (I) vom Schmelzp. 42 bis 43° und Dimethoxy-, Methylamidoäthyl-Benzaldehyd (II) vom Schmelzpunkt 122 bis 123° (Pyman):



I. C^6H^3 — $O.CH^3$ (4), $O.CH^3$ (3), $CH:O$ (1)

II. C^6H^2 — $O.CH^3$ (5), $O.CH^3$ (4), $C^2H^4.NH.CH^3$ (2), $CH:O$ (1)

Rhoeadin: $C^{21}H^{21}NO^6$, ist in allen Teilen, besonders aber in den Samenkapseln von *Papaver Rhoeas*, sowie auch in den reifen Samenkapseln von *Papaver somniferum* und in geringer Menge auch im Opium enthalten. Zur Darstellung desselben übersättigt man den konzentrierten wässerigen Auszug des Klatschmohns mit Soda, schüttelt wiederholt mit Äther aus und entzieht alsdann das Alkaloid der ätherischen Lösung durch Schütteln mit wässerigem Natriumbitartrat. Aus der so gewonnenen Lösung scheidet man das Rhoeadin durch Ammoniak ab, wäscht es zunächst mit Wasser, dann mit heißem Alkohol aus, löst es hierauf in Essigsäure, entfärbt letztere Lösung durch Tierkohle und scheidet endlich die Base durch alkoholisches Ammoniak wieder ab.

Das Rhoeadin bildet kleine, weiße, kaum alkalisch reagierende, nicht giftige, geschmacklose, bei 232° (nach Pavesi bei 246°) schmelzende Prismen, welche in Wasser, Ammoniak, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol fast unlöslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Rhoeadin mit olivengrüner, konzentrierte Salpetersäure mit gelber Farbe. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Alkaloid, ohne von demselben neutralisiert zu werden, bei mäßiger Konzentration mit purpurroter Farbe auf. Letztere rührt von einer Zersetzung des Rhoeadins in farbloses Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^6$, und in einen roten Farbstoff her, dessen Färbungsvermögen von

solcher Intensität ist, daß 1 Tl. des durch Säuren zersetzten Rhoeadins noch 10 000 Tle. angesäuerten Wassers purpurrot, 200 000 Tle. intensiv rosa und 800 000 Tle. noch deutlich rötlich färbt. Auf Zusatz von Ätzalkalien verschwindet die Färbung, sie wird jedoch durch Säuren wiederhergestellt (Hesse).

Das mit dem Rhoeadin isomere Rhoeagenin: $C^{21}H^{21}NO^{6}$, kann aus jenen roten Lösungen durch Ammoniak gefällt und dann aus heißem Alkohol umkristallisiert werden. Es bildet weiße, geschmacklose, bei 223° (nach Pavesi bei 236°) schmelzende, stark alkalisch reagierende Prismen, die in Wasser, Ammoniak, Alkohol und Äther nur wenig löslich sind.

Aporeïn: $C^{18}H^{16}NO^{2}$ (?), bezeichnet Pavesi ein Alkaloid, welches neben Mekonsäure in den unreifen Samenkapseln von *Papaver dubium* vorkommt (0,015 Proz.). Dasselbe bildet eine farblose, amorphe Masse. Das Hydrochlorid kristallisiert in glänzenden, gegen 230° schmelzenden Schuppen. Froehdesches Reagens löst das Aporeïn zunächst mit graublauer, dann mit grüner, brauner und schließlich gelber Farbe. Formaldehydschwefelsäure nimmt eine grüne, dann blaue und schließlich schwarze Färbung an. Das Aporeïn zeigt eine ähnliche Wirkung wie das Thebain. Wird die salzsaure Lösung des Aporeïns 14 Tage lang dem Sonnenlicht ausgesetzt, so wird der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Äther ein als Aporegenin bezeichnetes Umwandlungsprodukt des Aporeïns entzogen, welches in weißen Nadeln kristallisiert.

In der Mutterlauge, die beim Umkristallisieren des Rohaporeïns erhalten wird, ist eine nicht giftige, bei 124 bis 125° schmelzende Base, das Aporeïdin, enthalten.

Papaver hybridum enthält eine sehr geringe Menge eines von dem Rhoeadin verschiedenen Alkaloids.

Narcotin: $C^{22}H^{23}NO^{7}$ oder $C^{19}H^{14}(O.CH^{3})^{3}NO^{4}$.

Das Narcotin wurde bereits i. J. 1803 von Derosne dargestellt, jedoch nicht näher in seinen Eigenschaften charakterisiert. Sertürner hielt dasselbe eine Zeitlang für basisch meconsaures Morphin, bis es Robiquet i. J. 1817 als ein eigentümliches Alkaloid des Opiums erkannte. Die chemische Natur des Narcotins ist besonders durch die Untersuchungen von Wright, Vongerichten, Roser, Freund u. a. aufgeklärt worden.

Das Narcotin ist in dem Opium in einer Menge von 4 bis 8 Proz., und zwar im wesentlichen im freien Zustande enthalten. In geringer Menge scheint es sich auch in den reifen Mohnköpfen und den offizinellen *Capita papaveris* zu finden. Ob das in der Wurzel von *Aconitum Napellus* vorkommende Aconellin (s. S. 1623) mit Narcotin identisch ist, ist zweifelhaft.

Zur Darstellung des Narcotins lassen sich die Rückstände des Opiums, welche nach der Extraktion desselben mit Wasser, behufs Darstellung von Morphin usw. (s. S. 1701), verbleiben, gut verwenden, da sie noch den größten Teil dieses Alkaloids zu enthalten pflegen. Zu diesem Zwecke zieht man diese Rückstände mit verdünnter Salzsäure aus, fällt den Auszug mit Soda und kristallisiert den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag wiederholt aus kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle um. Über die Gewinnung des Narcotins aus den Mutterlaugen der Morphindarstellung s. S. 1702.

Eigenschaften. Das Narcotin kristallisiert aus Alkohol in langen, farblosen, glänzenden, bei 176° schmelzenden Nadeln, welche keinen Geschmack und keine alkalische Reaktion besitzen. In kaltem Wasser ist das

Alkaloid unlöslich; auch kochendes Wasser löst nur sehr wenig davon auf. In Chloroform und in siedendem Alkohol löst es sich sehr leicht auf; aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich beim Erkalten bis auf geringe Mengen wieder ab. An Äther erfordert es bei 16° 170 Tle., an Essigäther 31 Tle., an Benzol 22 Tle. (Trennung von dem in Benzol unlöslichen Morphin), an Amylalkohol 300 Tle. zur Lösung. Die neutralen Lösungen des Narcotins drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links, die sauren Lösungen dagegen nach rechts. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Narcotin anfänglich mit grünlichgelber, allmählich in Rotgelb und nach einigen Tagen in Kirschrot übergehender Färbung. Die gelbe Lösung des Narcotins in konzentrierter Schwefelsäure nimmt bei schwachem Erwärmen eine gelbrote, dann carmoisinrote Farbe an; bei einer Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, bilden sich von der Oberfläche der Lösung aus blauviolette Streifen, schließlich tritt eine schmutzig rotviolette Färbung ein. Die gleichen Erscheinungen treten auf, wenn man das Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst und die Lösung vorsichtig auf einer kleinen Flamme verdunstet. Erdmannsches Reagens löst das Narcotin allmählich mit schön roter, Froehdesches Reagens mit grünlicher Farbe auf. Wendet man eine konzentriertere Lösung von Ammoniummolybdat (auf 1 ccm Schwefelsäure etwa 0,05 Molybdat) an, so geht die anfänglich grünliche Färbung bald in ein schönes Kirschrot und vom Rande her in Blau über. Vanadinschwefelsäure löst Narcotin mit zinnoberroter, dann rotbrauner und schließlich carminroter Farbe. Selenschwefelsäure nimmt eine stahlblaue, Formaldehydschwefelsäure eine violettrote, bald in Olivengrün und schließlich in Gelb übergehende Färbung an. Wird Narcotin in starker Salzsäure gelöst, die Lösung mit Bromwasser im geringen Überschuß versetzt und dann mit Calciumcarbonat neutralisiert, so tritt eine Rotfärbung auf.

Wird Narcotin (2 bis 10 mg) mit 20 Tropfen reiner Schwefelsäure und 1 bis 2 Tropfen Rohrzuckerlösung (1 : 100) unter Umrühren eine Minute auf dem Wasserbade erwärmt, so tritt eine grünlichgelbe, alsbald in Gelb, Braun und schließlich in Blauviolett übergehende Färbung auf (Wangerin).

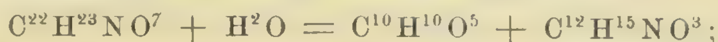
Konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Narcotin schon in der Kälte unter reichlicher Entwickelung von roten Dämpfen in ein rotes Harz, welches beim Erwärmen mit Kalilauge Methylamin entwickelt. Erwärmt man 1,25 Tle. Narcotin mit 3,5 Tln. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 10 Tln. Wasser auf 49°, so schmilzt es und löst sich allmählich auf. Beim Erkalten scheiden sich alsdann kleine Mengen von farblosen, in kaltem Wasser wenig, in siedendem Alkohol und Äther reichlich löslichen Nadeln von Teropiammon: $C^{30}H^{29}NO^{13}$, ab; durch Kochen mit Kalilauge wird letztere Verbindung unter Aufnahme von Wasser in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und Ammoniak zerlegt (Anderson). Aus der von dem Teropiammon getrennten Flüssigkeit wird durch Übersättigen mit Kalilauge Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$, abgeschieden, während in der alkalischen Lösung Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, Apophyllensäure: $C^{8}H^{7}NO^{4}$, und Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, verbleiben. Beim Erhitzen mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure wird das Narcotin unter schwacher Entwickelung von CO^{2} in Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$, und in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, verwandelt (Wöhler):



$$C^{22}H^{23}NO^{7} + O + H^{2}O = C^{12}H^{15}NO^{4} + C^{10}H^{10}O^{5}.$$

Bei Anwendung von Braunstein und Salzsäure entsteht gleichzeitig auch Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$. Die gleichen Zersetzungsprodukte: Cotarnin, Opiansäure bzw. Hemipinsäure, werden aus dem Narcotin gebildet, wenn dessen salzsaure Lösung mit überschüssigem Platinchlorid erhitzt wird, ebenso bei

der Oxydation desselben mit Chromsäure, sowie mit Kaliumpermanganat in alkalischer und in saurer Lösung. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Narcotin zunächst in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{3}$, gespalten (Hesse, Wright):



$$C^{22}H^{23}NO^{7} + H^{2}O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{15}NO^{3};$$

allmählich entstehen jedoch Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, und Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^{4}$:



$$C^{10}H^{10}O^{5} + C^{12}H^{15}NO^{3} = C^{10}H^{10}O^{4} + C^{12}H^{15}NO^{4}.$$

Hydrocotarnin wird neben Meconin: $C^{10}H^{10}O^{4}$, auch gebildet bei der Behandlung von Narcotin mit Zink und verdünnter Salzsäure. Wird das Narcotin längere Zeit mit konzentrierter Chlor- oder Jodwasserstoffsäure oder mit einem Gemisch gleicher Volume konzentrierter Schwefelsäure und Wasser erhitzt, so treten sukzessive drei Methylgruppen aus und es entstehen drei neue, bis jetzt nur wenig studierte Basen: $C^{21}H^{21}NO^{7}$, $C^{20}H^{19}NO^{7}$ und $C^{19}H^{17}NO^{7}$ (Matthiessen). In trockenem Chlorgas nimmt das Narcotin eine rotbraune, im Bromdampf eine pomeranzengelbe, im Joddampf eine gelbbraune Farbe an. Chlorwasser färbt die Lösung des Narcotins gelbgrün, auf Zusatz von Ammoniak nimmt das Gemisch eine rotbraune Farbe an. Wird Narcotin in alkoholischer Lösung längere Zeit mit Jod gekocht, so geht es in Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und Tarkoninmethyljodid: $C^{11}H^{9}NO^{3} . CH^{3}J$, bzw. dessen Jodsubstitutions- oder Jodadditionsprodukte über (Jörgensen, Roser):



$$C^{22}H^{23}NO^{7} + 4J + H^{2}O = C^{10}H^{10}O^{5} + C^{11}H^{9}NO^{3} . CH^{3}J + 3HJ.$$

Werden 43 g Narcotin mit 95 g Eisessig und 500 ccm Wasser 72 Stunden lang auf 105 bis 110° erhitzt, so enthält das Reaktionsprodukt 9 g unverändertes Narcotin, 4 g Gnoscopin (s. dort), 6 g Nornarceïn, 9 g Cotarnin und 7 g Meconin.

Das Nornarceïn: $C^{22}H^{25}NO^{8} + 3H^{2}O$, bildet feine, weiße, seidenglänzende Nadeln, die wasserfrei bei 147° schmelzen. Dasselbe trägt Ketoncharakter. Durch Erhitzen mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung geht es in das Jodmethylat des Narceïnmethyläthers: $C^{23}H^{26}(CH^{3})NO^{8} . CH^{3}J$, über (P. Rabe).

Wird das Narcotin mit Wasser auf 250° erhitzt, so tritt unter Bildung von Methyl-, Dimethyl- und Trimethylamin tiefer greifende Zersetzung ein. Letztere Verbindung bildet sich auch, neben Methylamin und anderen, vielleicht der Pyridinreihe angehörenden Basen, beim Erhitzen des Alkaloids mit festem Kali- oder Natronhydrat. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge oder beim Erwärmen mit Barytwasser wird das Narcotin gelöst, indem es in die Salze der wenig beständigen Narcotinsäure übergeht.

Mit Säuren verbindet sich das Narcotin zu sauer reagierenden, meist nicht kristallisierbaren, in Wasser und Alkohol löslichen Salzen. Die Narcotinsalze schwächerer Säuren werden durch viel Wasser, die der flüchtigen Säuren schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abscheidung von Narcotin zerlegt. Eisenchlorid ruft in diesen Salzlösungen keine Blaufärbung hervor. Ammoniak, ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden das Narcotin aus seinen Salzlösungen als weißes, kristallinisches, in einem Überschuß der Fällungsmittel unlösliches Pulver ab. Auch Natriumacetat[1]), Kaliumdichromat und Natriumphosphat scheiden aus Narcotinsalzlösungen freies Narcotin ab. Papaverin verhält sich ebenso.

---

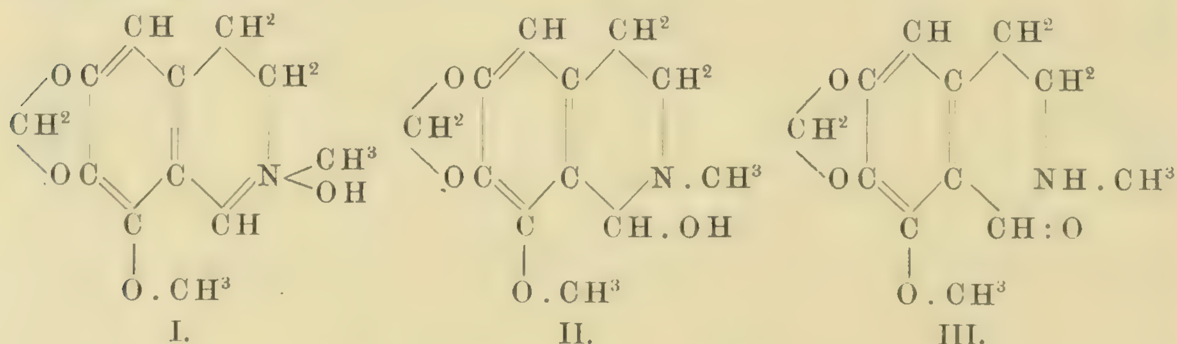
[1]) Von den bekannteren Opiumalkaloiden werden durch Natriumacetat außer Narcotin noch Papaverin und Narceïn als freie Basen gefällt, nicht dagegen Morphin, Codeïn und Thebain.

Durch sein Verhalten gegen Jodalkyle kennzeichnet sich das Narcotin als eine tertiäre Base. Über die Konstitution des Narcotins s. S. 1640.

Das Narcotin hat zeitweilig eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden. Im Vergleich mit den übrigen Opiumalkaloiden besitzt das Narcotin nur eine geringe Wirksamkeit.

Für den Nachweis des Narcotins in toxikologischen Fällen ist es bemerkenswert, daß dasselbe schon aus saurer Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Benzol, Petroleumäther und Amylalkohol entziehen der sauren Lösung kein Narcotin. Bei einer Vergiftung mit Opium kann durch dieses Verhalten das Narcotin leicht von dem Morphin, Codeïn, Thebain und Narceïn getrennt werden (s. S. 1552). Papaverin wird von Chloroform zum Teil auch schon aus saurer Lösung aufgenommen. Von dem Morphin läßt sich das Narcotin leicht durch seine Löslichkeit in Äther und Benzol, sowie durch seine Unlöslichkeit in verdünnter kalter Kalilauge und in essigsäurehaltigem Wasser (1 ccm Wasser, 2 Tropfen Essigsäure) trennen. Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien zeichnen sich Phosphomolybdänsäure, Jod-Jodkalium, Kalium-Quecksilberjodid und Kalium-Wismutjodid durch besondere Empfindlichkeit aus (noch in einer Verdünnung von 1 : 5000). Zur Nachweisung des Alkaloids dient besonders sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure, gegen Froehdesches Reagens usw. (s. oben).

Das Cotarnin: $C^{12}H^{15}NO^4$ (s. auch S. 1640), welches als Oxydations- und Spaltungsprodukt des Narcotins auftritt (s. oben), wird am leichtesten durch Erwärmen von 1 Tl. Narcotin mit 2,8 Tln. Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. und 8 Tln. Wasser auf 49° erhalten. Scheiden sich beim Erkalten keine Flocken mehr aus, so ist die Lösung zu filtrieren und das gebildete Cotarnin mit Kalilauge zu fällen. Dasselbe kristallisiert aus Benzol in farblosen, sternförmig gruppierten, bei 132° schmelzenden Nadeln, welche sich schwer in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, nicht dagegen in Kalilauge lösen. Es ist eine einsäurige, alkalisch reagierende, sehr bitter schmeckende, sekundäre Base, welche mit Säuren leicht lösliche, gut kristallisierende Salze bildet. Das Cotarnin vermag in drei desmotropen Formen aufzutreten: als Ammoniumbase (I), in Carbinolform (II) und in Aldehydform (III):



In der wässerigen Lösung finden sich die drei desmotropen Formen nebeneinander. Die Salze des Cotarnins leiten sich von der Form der Ammoniumbase (I) ab, indem die OH-Gruppe unter Austritt von Wasser durch einen Säurerest ersetzt wird.

Von diesen Salzen ist besonders das Hydrochlorid: $C^{12}H^{14}NO^3 . Cl + H^2O$, welches farblose oder blaßgelbliche, feine Nadeln bildet, als **„Stypticin"** arzneilich empfohlen. Auch das Cotarnin-Eisenchlorid: $C^{12}H^{14}NO^3 . Cl + FeCl^3$, welches tiefrote, in Wasser leicht, in absolutem Alkohol schwerer lösliche, kristallinische Massen bildet; das phtalsaure Cotarnin, **Styptol,**

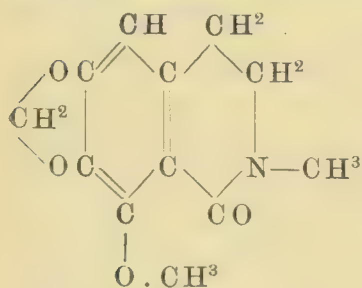
und das cholsaure Cotarnin, beides gelbliche, in Wasser leicht lösliche Pulver, sollen blutstillende Wirkung ausüben.

Mit Hydroxylamin verbindet sich das Cotarnin in der Aldehydform zu Cotarninoxim: $C^{12}H^{15}NO^3:N.OH$; farblose, bei 165 bis 168⁰ schmelzende Prismen, die in Wasser unlöslich sind. Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird das Cotarnin in Apophyllensäure: $C^8H^7NO^4$, verwandelt; gleichzeitig entsteht salpetersaures Methylamin, jedoch keine sogenannte Cotarninsäure: $C^{11}H^{12}O^6$ (Vongerichten). Die Apophyllensäure ist einbasisch. Sie bildet farblose Rhombenoktaeder oder kurze, bei 241 bis 242⁰ schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 240 bis 250⁰ geht sie unter Abspaltung von Chlormethyl in Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO.OH)^2$ (s. S. 1503), über. Durch Erhitzen mit CH^3J und KOH in methylalkoholischer Lösung wird letztere Säure wieder in Apophyllensäure verwandelt (Roser).

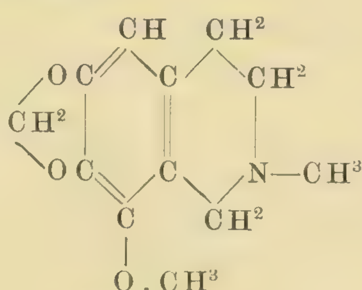
Wird Cotarnin mit $KMnO^4$ bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, so werden durch Übergang der Gruppe CH.OH der Carbinolform in CO ketonartiges Oxycotarnin: $C^{12}H^{13}NO^4 + H^2O$, vom Schmelzp. 70⁰, Cotarnmethylimid: $C^{11}H^9NO^5$, vom Schmelzp. 205,5⁰, Oxalsäure und Cotarnsäure (s. unten) gebildet (Wulf).

Durch Reduktion mit Zink und Salzsäure geht das Cotarnin in Hydrocotarnin: $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, über. Letzteres wird durch oxydierend wirkende Agenzien wieder in Cotarnin verwandelt.

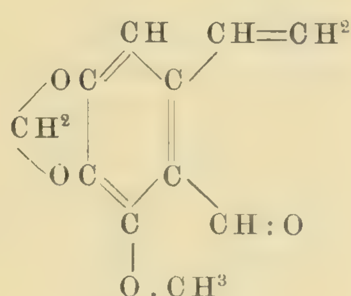
Wird Cotarnin mit CH^3J erwärmt, so wird, neben jodwasserstoffsaurem Cotarnin, Methylcotarninmethyljodid: $C^{12}H^{14}(CH^3)NO^4.CH^3J + H^2O$, in langen, gelben, bei 222⁰ schmelzenden, in Wasser schwer löslichen Nadeln gebildet. Beim Kochen mit Natronlauge zerfällt letzteres in Trimethylamin und Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$ (Roser).



Oxycotarnin



Hydrocotarnin



Cotarnon.

Das **Hydrocotarnin**: $C^{12}H^{15}NO^3 + \frac{1}{2}H^2O$, welches sich in geringer Menge im Opium findet, kann auch direkt aus Narcotin durch Reduktion mit Zink und verdünnter Schwefelsäure (s. S. 1737), sowie durch elektrolytische Reduktion in schwefelsaurer Lösung erhalten werden. Dasselbe bildet farblose, bitter schmeckende, alkalisch reagierende, monokline Kristalle, welche sehr leicht in Alkohol, Aceton, Äther, Chloroform und Benzol löslich sind. Es schmilzt bei 55⁰ und erleidet bei einer über 80⁰ liegenden Temperatur unter Rotfärbung eine Zersetzung. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält es sich wie das Narcotin. Über die Konstitution des Hydrocotarnins s. oben.

Das Cotarnon: $C^{11}H^{10}O^4$, bildet rautenförmige, bei 78⁰ schmelzende Blättchen, die in Wasser unlöslich sind. Es verbindet sich mit Hydroxylamin. $KMnO^4$ oxydiert es zu Cotarnsäure: $C^8H^6O^3(CO.OH)^2$, welche farblose, bei 178⁰ unter Zersetzung schmelzende Täfelchen bildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 160⁰ geht die Cotarnsäure in Gallussäure: $C^6H^2(OH)^3—CO.OH$, über (Roser).

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 140 bis 150° wird das Cotarnin unter Abspaltung von Chlormethyl in das salzsaure Salz der Cotarnaminsäure: $C^{11}H^{11}NO^{3}$, $HCl + H^{2}O$, welches aus Wasser in weißen Nadeln kristallisiert, verwandelt (Vongerichten). Durch Einwirkung von Brom auf Cotarnin und durch Erhitzen der hierbei entstehenden Bromadditions- bzw. Bromsubstitutionsprodukte des Cotarnins für sich oder mit Wasser oder mit Salzsäure werden verschiedene, basische Eigenschaften besitzende Verbindungen gebildet, welche als Tarconin: $C^{11}H^{9}NO^{3}$, Nartin: $C^{20}H^{16}N^{2}O^{6}$, Cupronin: $C^{21}H^{18}N^{2}O^{6}$, Tarnin: $C^{10}H^{9}NO^{3}$, Cuprin: $C^{11}H^{7}NO^{3}$, Dibromapophyllin: $C^{14}H^{10}Br^{4}N^{2}O^{4}$, bezeichnet werden.

Die Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, welche neben Cotarnin, Meconin, Opiansäure und Apophyllensäure bei der Oxydation des Narcotins gebildet wird, entsteht auch bei der Oxydation von Narceïn (Beckett, Wright), Berberin, Hydrastin und Corydalin (E. Schmidt) mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung. Sie kristallisiert aus heißem Wasser in großen, farblosen, monoklinen Prismen mit verschiedenem Kristallwassergehalt ($^{1}/_{2}$ bis $2^{1}/_{2}$ Mol. $H^{2}O$). Sie ist mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und in Äther. Wasserfrei schmilzt sie bei 162°. Durch Bleiacetat wird sie aus ihren Lösungen kristallinisch gefällt. Wird die Hemipinsäure eine halbe Stunde lang auf 170° erhitzt oder sublimiert, so geht sie in Hemipinsäureanhydrid: $C^{10}H^{8}O^{5}$, welches nach dem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol bei 166° schmilzt, über. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure zerfällt sie in Protocatechusäure, Methylchlorid und CO^{2}; bei dreistündigem Erhitzen mit verdünnter Salzsäure (1 g Hemipinsäure, 2 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., 7 ccm Wasser) auf 160 bis 170° entsteht neben den genannten Verbindungen noch Isovanillinsäure (s. S. 1191). Bei der Destillation mit Natronkalk wird Dimethylbrenzcatechin: $C^{6}H^{4}(OCH^{3})^{2}$ (s. S. 1104) und CO^{2} gebildet. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert die Hemipinsäure Protocatechusäure. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, liefert sie Rufiopin (siehe S. 1252).

Meta-Hemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, welche bei der Oxydation von Papaverin und Laudanin mit Kaliumpermanganat entsteht (Goldschmiedt), bildet farblose, bei 174 bis 175° schmelzende Kristalle, die sich mit 1 und 2 Mol. $H^{2}O$ in Formen des rhombischen Systems abscheiden. Das durch wiederholte Sublimation gewonnene Anhydrid der Meta-Hemipinsäure schmilzt bei 175°. Die Meta-Hemipinsäure ist in Wasser schwerer löslich als die Hemipinsäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert sie Protocatechusäure. Mit starker Jodwasserstoffsäure erhitzt, spaltet sie sich in $CH^{3}J$ und Normetahemipinsäure: $C^{6}H^{2}(OH)^{2}(CO.OH)^{2} + H^{2}O$, Dioxyphtalsäure; glänzende, bei 247,5° schmelzende, rhombische Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung der Normetahemipinsäure grün. Kurze Zeit mit starker Salpetersäure gekocht, geht die Meta-Hemipinsäure in Dinitro-Veratrol: $C^{6}H^{2}(NO^{2})^{2}(O.CH^{3})^{2}$, über; gelbe, bei 131,5° schmelzende Nadeln.

Isohemipinsäure: $C^{10}H^{10}O^{6}$, durch Oxydation der Isoopiansäure entstehend, bildet farblose, in Wasser fast unlösliche Nadeln, die bei 245 bis 246° schmelzen.

Die Opiansäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, bildet farblose, feine, bei 144° schmelzende Prismen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind. Bei der Oxydation liefert sie Hemipinsäure, bei der Reduktion mit Natriumamalgam oder mit Zink und Schwefelsäure Meconin, beim Erhitzen mit Natronlauge Meconin und Hemipinsäure. Durch Erhitzen mit Salzsäure wird sie in Protocatechu-

säurealdehyd, CO^2 und Chlormethyl gespalten. Wird Opiansäure mit etwas konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so entsteht eine intensive Rotfärbung von gebildetem Rufiopin (s. S. 1252). Salzsaures Hydroxylamin führt die Opiansäure beim Kochen in alkoholischer Lösung in das in feinen, bei 229° schmelzenden Nadeln kristallisierende Hemipinimid: $C^6H^2(O.CH^3)^2<^{CO}_{CO}>NH$, über.

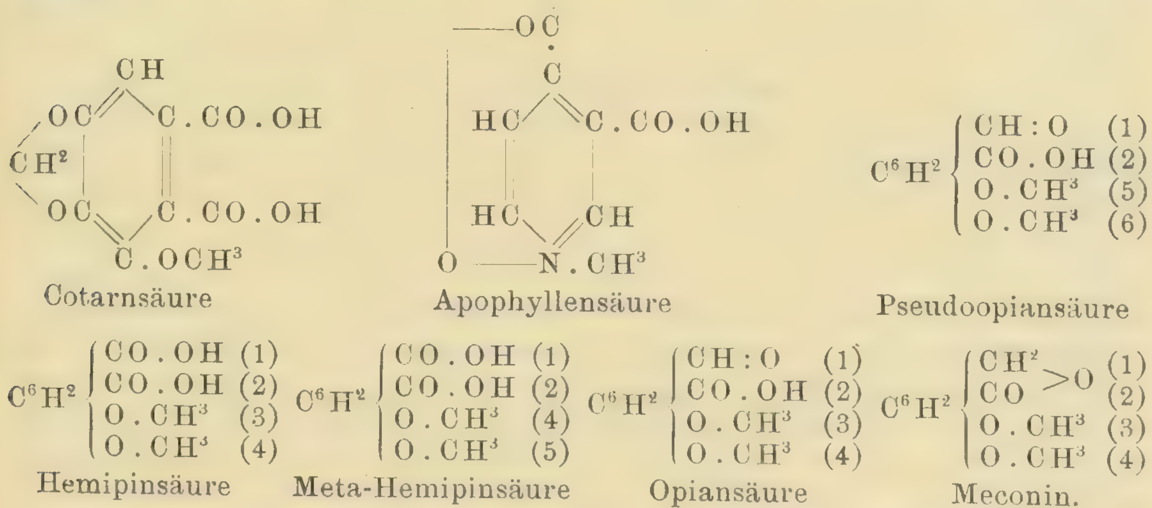
Pseudoopiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, entsteht beim Kochen von Berberal (s. S. 1634) mit verdünnter Schwefelsäure. Farblose, bei 121° schmelzende Kristalle. Das bei 124° schmelzende Oxim der Pseudoopiansäure geht beim Erhitzen durch molekulare Umlagerung in Hemipinimid (s. oben) über.

Isoopiansäure: $C^{10}H^{10}O^5$, welche in Beziehung zur Vanillinsäure steht, bildet feine, bei 210 bis 211° schmelzende Nadeln.

Das **Meconin**: $C^{10}H^{10}O^4$ (Opianyl), ist in einer Menge von etwa 0,3 Proz. in dem Opium (Dublanc, Couerbe), in geringer Menge auch in der Wurzel von *Hydrastis canadensis* (Freund) enthalten. Es bildet sich neben Cotarnin beim längeren Kochen von Narcotin mit Wasser (s. oben), sowie bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff oder von Natronlauge auf Opiansäure. Auch beim Erhitzen von Hydrastin mit Eisessig entsteht, neben anderen Stoffen, Meconin (E. Schmidt). Synthetisch ist das Meconin durch Sublimation einer Säure der Formel $C^{11}H^{12}O^7$ (Abspaltung von CO^2 und H^2O) erhalten worden, welche durch Verseifung des Kondensationsproduktes von Chloral mit 2, 3-Dimethoxybenzoesäure-Methyläther durch Natronlauge gebildet wird (P. Fritsch). Es bildet glänzende, farblose, bei 102,5° schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser, sowie in Alkohol und in Äther löslich sind. In Ätzalkalien löst es sich auf zu Salzen der im freien Zustande nicht bekannten Meconinsäure: $C^{10}H^{12}O^5$.

Pseudomeconin: $C^{10}H^{10}O^4$, wird beim Kochen von Hemipinsäureanhydrid mit Zinkstaub und Eisessig, sowie durch Reduktion der Pseudoopiansäure erhalten. Farblose, bei 123 bis 124° schmelzende Nadeln, die in Wasser schwer löslich sind.

Nachstehende Formeln mögen die Beziehungen erläutern, welche zwischen den bei der Spaltung des Narcotins usw. auftretenden Säuren obwalten:



Isonarcotin: $C^{22}H^{23}NO^7$, resultiert bei 12stündiger Einwirkung von 73proz. Schwefelsäure auf ein Gemisch äquivalenter Mengen von Opiansäure und Hydrocotarnin bei gewöhnlicher Temperatur. Weiße, bei 194° schmelzende Nadeln, die in alkoholischer Lösung alkalisch reagieren. Optisch

inaktiv. Das Isonarcotin ist unlöslich in Wasser und Alkalien, wenig löslich in Äther, leicht löslich in siedendem Benzol. Reine Schwefelsäure löst es mit carminroter Farbe (Liebermann).



Narceïn: $C^{23}H^{27}NO^{8} + 3H^{2}O$.

Das i. J. 1832 von Pelletier entdeckte, dem Narcotin sehr nahestehende Narceïn findet sich in einer Menge von 0,1 bis 0,4 Proz. im Opium vor. Ob dasselbe auch in den reifen Kapseln des blausamigen Mohns vorkommt (Winckler), ist zweifelhaft. Die chemische Natur des Narceïns erforschten besonders Roser und Freund. Über die Darstellung dieses Alkaloids s. S. 1702.

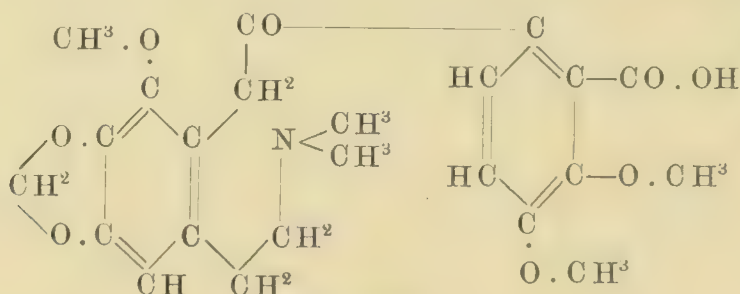
Zur Darstellung von Narceïn aus Narcotin führt man letzteres zunächst in Narcotinmethylchlorid: $C^{22}H^{23}NO^{7}.CH^{3}Cl$, über, bringt dasselbe mit einer äquivalenten Menge von Natronlauge zusammen und leitet hierauf Wasserdampf in diese Lösung ein:



$$C^{22}H^{23}NO^{7}.CH^{3}Cl + NaOH = NaCl + C^{23}H^{27}NO^{8}.$$

Das beim Erkalten des Reaktionsproduktes ausgeschiedene Narceïn (früher als Pseudonarceïn bezeichnet) ist durch Umkristallisation aus heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol zu reinigen (Freund).

Wie aus dieser Teilsynthese und aus dem Gesamtverhalten hervorgeht, steht das Narceïn zu dem Narcotin (s. S. 1640) in naher Beziehung. Seine Konstitution kommt nach Freund durch nachstehende Formel zum Ausdruck:



Narceïn.

Das Narceïn kristallisiert in langen, weißen, glänzenden, häufig zu Büscheln vereinigten oder verfilzten Nadeln von schwach bitterem, hinterher styptischem Geschmack. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. Das aus Wasser kristallisierte Narceïn enthält 3 Mol. Kristallwasser, welche bei 100° entweichen. Das Narceïn schmilzt im lufttrockenen Zustande bei 165,2°. Bei höherer Temperatur entwickelt es nach Heringslake riechende Dämpfe (Trimethylamin?); bei nicht zu langem und zu starkem Erhitzen gibt alsdann der Rückstand an Wasser eine Substanz ab, die sich mit Eisenchlorid schwarzblau färbt (Hesse). In kaltem Wasser ist das Narceïn nur wenig (bei 13° 1 : 1285) löslich, leichter löst es sich in kochendem Wasser. Die heiß gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Kristallbrei. Wässeriges Ammoniak, Kali- oder Natronlauge lösen es leichter auf als Wasser. Auch in kaltem Alkohol, Chloroform und Amylalkohol ist das Narceïn schwer löslich, leichter löslich aber in der Wärme. In Äther, Benzol und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösungen des Narceïns sind optisch inaktiv.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Narceïn (noch 0,1 mg) mit graubrauner Farbe, die bei längerem Stehen (nach 24 Stunden), sogleich beim Erwärmen in Blutrot übergeht. Erwärmt man eine Spur Narceïn in einer Porzellanschale mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt, wenn die Säure hin-

reichend konzentriert geworden ist, eine schön violettrote Färbung auf, die bei längerer Erhitzung in Kirschrot übergeht. Bringt man nach dem Erkalten in diese kirschrote Flüssigkeit eine Spur Salpetersäure, so entstehen darin blauviolette Streifen (Plugge). Froehdesches Reagens ruft zunächst eine braungrüne, allmählich in Grün und endlich in Blutrot übergehende Färbung hervor; bei gelinder Erwärmung tritt rasch eine Rotfärbung ein. Erwärmt man etwas beträchtlichere Mengen von Narceïn gelinde mit konzentrierterem Froehdeschen Reagens (auf 1 ccm Schwefelsäure 0,05 g Molybdat) bis zum Auftreten der Rotfärbung und läßt dann erkalten, so nimmt die Lösung allmählich vom Rande her eine intensiv blaue, sehr beständige Färbung an. Erdmannsches Reagens und konzentrierte Salpetersäure lösen das Narceïn mit gelber Farbe auf. Vanadinschwefelsäure löst das Narceïn mit violetter, Selenschwefelsäure mit braungrüner, Formaldehydschwefelsäure mit brauner, allmählich in Braungrün übergehender Farbe. Die Pellagrische Reaktion (s. S. 1704) gibt das Narceïn zum Unterschied von Morphin und Codeïn nicht. Übergießt man das Narceïn auf einem Uhrglase mit Chlorwasser und setzt alsdann unter Umrühren einige Tropfen Ammoniak hinzu, so entsteht sofort eine tiefrote Färbung, welche durch einen Überschuß von Ammoniak, sowie auch beim Erwärmen nicht verschwindet (Vogel). Jodwasser und Joddampf färben festes Narceïn, ähnlich der Stärke, intensiv blau (Dragendorff). Kalium-Zinkjodid[1]) ruft noch in einer 1 : 1000 verdünnten Lösung des Alkaloids (bei 0,5 mg) eine Abscheidung von weißen, haarförmigen Kristallen hervor, welche nach einiger Zeit eine blaue Färbung annehmen. Die Blaufärbung tritt sofort ein, wenn man dem Kalium-Zinkjodid etwas Jodlösung zusetzt (Dragendorff, Stein). Verreibt man 0,01 bis 0,02 g Resorcin mit 10 Tropfen reiner Schwefelsäure in einem Porzellanschälchen und fügt 0,002 bis 0,005 g Narceïn zu, so färbt sich die gelbe Lösung beim Erwärmen, unter Umrühren, im Wasserbade carmin- bis kirschrot. Beim Erkalten geht die Farbe dieser Lösung allmählich in Blutrot und schließlich in Orangegelb über (Wangerin).

Wird Narceïn eine Stunde lang mit konzentrierter Salzsäure auf 100° erhitzt, so verliert es die Kristallisationsfähigkeit; die hierdurch entstehende Base $C^{23}H^{27}NO^8$ ist amorph und gibt amorphe Salze. Die Lösung der letzteren wird durch Eisenchlorid violett gefärbt (Wright). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder mit Phosphoroxychlorid findet eine Abspaltung von 1 Mol. Wasser aus dem Narceïn und Bildung von kristallisierbarem Aponarceïn: $C^{23}H^{25}NO^7$, statt.

Das Aponarceïn: $C^{23}H^{25}NO^7$, kristallisiert aus Äther in gelben, bei 112 bis 115° schmelzenden Nadeln, die in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther sind. Das Aponarceïnhydrochlorid: $C^{23}H^{25}NO^7, HCl$, bildet lange, gelbe, bei 114° schmelzende Nadeln.

Naszierender Wasserstoff entzieht dem Narceïn einen Teil des Sauerstoffgehaltes. Durch Eisenchlorid oder durch Kaliumdichromat und Schwefelsäure, sowie durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird das Narceïn unter Bildung von Hemipinsäure zersetzt (Beckett, Wright).

Beim Kochen mit starker Kalilauge wird das Narceïn unter Bildung von Ammoniak, Dimethylamin, Trimethylamin und anderen Stoffen zersetzt. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert es Protocatechusäure.

Werden 10 g Narceïn in einer äquivalenten Menge Normal-Kalilauge gelöst und diese Lösung mit 3 g Dimethylsulfat versetzt, so entsteht Methyl-

---

[1]) 10 Tle. ZnJ^2, 20 Tle. KJ und 70 Tle. Wasser.

narceïn: $C^{23}H^{26}(CH^3)NO^8$, dessen Hydrochlorid auf Zusatz von Salzsäure auskristallisiert. Dasselbe schmilzt bei 243°. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das durch alkoholische Kalilauge aus diesem Hydrochlorid frei gemachte Methylnarceïn: $C^{23}H^{26}(CH^3)NO^8$, schmilzt bei 266°. Dasselbe ist in Wasser mit neutraler Reaktion leicht löslich, in Alkohol und in Äther dagegen schwer löslich. Das Hydrochlorid des Äthylnarceïns: $C^{23}H^{26}(C^2H^5)NO^8, HCl$, **Narcyl,** schmilzt bei 231°, das freie Äthylnarceïn: $C^{23}H^{26}(C^2H^5)NO^8$, bei 176° (Tambach, Jaeger).

Wird Narceïn, gelöst in absolutem Alkohol, dagegen mit einer äquivalenten Menge alkoholischer Kalilauge und überschüssigem Jodmethyl drei Stunden lang gekocht, so entsteht Narceïnmethyläther-Jodmethylat: $C^{23}H^{26}(CH^3)NO^8 . CH^3J$, vom Schmelzp. 208°. Narceïnäthyläther-Jodäthylat: $C^{23}H^{26}(C^2H^5)NO^8 . C^2H^5J$, schmilzt bei 178°.

Durch das Verhalten bei der direkten Einwirkung von Alkyljodiden kennzeichnet sich das Narceïn als eine tertiäre Base. Narceïnmethyljodid: $C^{23}H^{27}NO^8 . CH^3J$, wird durch halbstündiges Kochen mit Kalilauge von 30 Proz. in Trimethylamin: $N(CH^3)^3$, und Narceonsäure: $C^{21}H^{20}O^6$, gespalten. Letztere bildet, aus absolutem Alkohol umkristallisiert, kleine, platte, bei 203 bis 204° schmelzende Rhomboeder.

Da das Narceïn eine Carboxylgruppe enthält, liefert es sowohl mit Basen Salze, als auch mit Alkoholen ätherartige Verbindungen. Bringt man Narceïn mit Natronlauge von 33 Proz. zusammen und erwärmt auf 60 bis 70°, so resultiert eine weiße, kristallinische Masse von Narceïnnatrium: $C^{23}H^{26}NaNO^8$. Preßt man diese Masse zwischen Tonplatten, löst sie alsdann in Alkohol auf und fügt dieser Lösung vorsichtig Äther zu, so scheidet sich dieses Salz in weißen Prismen ab. CO^2 scheidet aus der wässerigen Lösung des Narceïnnatriums wieder Narceïn ab.

Als **Antispasmin** wird eine Doppelverbindung von Narceïnnatrium mit Natriumsalicylat: $C^{23}H^{26}NaNO^8 + 3\,C^7H^5NaO^3$, arzneilich empfohlen. Zu deren Darstellung wird Narceïn in einer berechneten Menge Natronlauge gelöst und die Lösung mit Natriumsalicylat bei mäßiger Wärme eingetrocknet. Weißliches, etwas hygroskopisches, in Wasser sehr leicht lösliches Pulver, welches etwa 50 Proz. Narceïn enthält.

Narceïnäther werden in Gestalt ihrer gut kristallisierenden Hydrochloride gebildet, wenn Narceïn in dem betreffenden Alkohol suspendiert und diese Mischung nach Zusatz von Salzsäure einige Stunden im Wasserbade erwärmt wird. Der salzsaure Narceïnäthyläther: $C^{22}H^{26}NO^6{-}CO.OC^2H^5, HCl$, bildet farblose, bei 206 bis 207° schmelzende Kristalle.

Obschon das Narceïn nur eine sehr schwache Base ist, so verbindet es sich doch auch mit Säuren zu kristallisierbaren, allerdings nicht sehr beständigen Salzen. Das Narceïnhydrochlorid: $C^{23}H^{27}NO^8, HCl + 4\,H^2O$, scheidet sich aus einer Lösung aus Narceïn in überschüssiger Salzsäure in farblosen, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Nadeln aus. Durch Erwärmen mit viel Wasser erleidet das Salz eine Zersetzung. Das Narceïnsulfat: $C^{23}H^{27}NO^8, H^2SO^4 + 11\,H^2O$, kristallisiert aus seiner konzentrierten, viel freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung in farblosen Prismen; aus verdünnten und weniger sauren Lösungen scheiden sich Verbindungen von anderer Zusammensetzung ($+ 2\,H^2O$) aus. Kochendes Wasser zerlegt die Narceïnsulfate in Narceïn und Schwefelsäure.

Das Narceïn findet eine beschränkte arzneiliche Anwendung.

Für den Nachweis des Narceïns in toxikologischen Fällen ist es von Wichtigkeit, daß dasselbe von Äther, Benzol und Petroleumäther weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung aufgenommen wird. Amyl-

alkohol und Chloroform entziehen dieses Alkaloid nur zum Teil seiner sauren oder alkalischen Lösung. Leichter wird das Narceïn von Chloroform, welches etwas Alkohol enthält, aufgenommen. Phosphomolybdänsäure, Kalium-Wismutjodid, Kalium-Quecksilberjodid und Jod-Jodkalium zeigen das Narceïn noch in einer Verdünnung von 1 : 10 000 an. Zur näheren Charakterisierung des Narceïns dient besonders sein Verhalten gegen Schwefelsäure, Froehdesches Reagens, Jodwasser und Kalium-Zinkjodid usw. (s. oben).

Das **Lanthopin:** $C^{23}H^{25}NO^4$, bildet ein weißes, kristallinisches, aus mikroskopischen Prismen bestehendes Pulver, welches kaum in Alkohol, Äther und Benzol löslich ist, sich aber ziemlich leicht in Chloroform löst. Es besitzt keinen Geschmack und ist indifferent gegen Lackmuspapier. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Lanthopin mit schwach violetter, beim Erhitzen in Dunkelbraun übergehender Farbe. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in ein dunkelrotes, sich allmählich mit orangeroter Farbe auflösendes Harz (Hesse).

Gnoscopin: $(C^{22}H^{23}NO^7)^2$, d-, l-Narcotin. Das als Gnoscopin bezeichnete Opiumalkaloid ist als inaktives, racemisches Narcotin anzusprechen. Dasselbe dürfte erst bei der Darstellung der Alkaloide aus dem Opium durch Racemisierung des Narcotins gebildet sein. Das Gnoscopin entsteht neben anderen Verbindungen (s. S. 1737) bei 8tägigem Kochen von Narcotin mit Alkohol von 50 Proz. und bei 6stündigem Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 175° (P. Rabe). Auch beim Erhitzen von Narcotin mit Eisessig auf 130° wird Gnoscopin gebildet (T. und H. Smith). Dasselbe kristallisiert aus Alkohol in dünnen, bei 228° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (1 : 1500) sind. In Kalilauge ist es unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelblicher, auf Zusatz einer Spur Salpetersäure in ein beständiges Rot übergehender Farbe. Das Gnoscopin liefert dieselben Spaltungsprodukte wie das Narcotin.

Tritopin: $C^{42}H^{54}N^2O^7$, kristallisiert aus Alkohol in durchsichtigen, bei 182° schmelzenden Prismen, die leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther und in kaltem Alkohol sind. Durch Ammoniak wird es aus seinen Salzlösungen gefällt, Natronlauge löst es, im Überschuß angewendet, wieder auf. Die Salze des Tritopins sind kristallisierbar; mit Ausnahme des Hydrojodids: $C^{42}H^{54}N^2O^7, 2HJ + 4H^2O$, lösen sie sich in Wasser leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch einen Tritopinkristall zunächst nicht gefärbt, beim Zerdrücken desselben tritt allmählich eine Rosafärbung ein. Beim Erwärmen tritt zunächst eine smaragdgrüne, später eine indigblaue Färbung auf (Kauder).

Xanthalin: $C^{37}H^{36}N^2O^9$ (?), wird von T. und H. Smith ein Opiumalkaloid benannt, welches eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Chelerythrin (s. dort) zeigt. Es soll ein weißes, kristallinisches, bei 206° schmelzendes Pulver bilden, welches sich in verdünnten Säuren mit gelber Farbe löst. Die Salze des Xanthalins sind gelb gefärbt. Durch Reduktion in saurer Lösung soll es in Hydroxanthalin: $C^{37}H^{38}N^2O^9$, übergehen; farblose, bei 137° schmelzende Kristalle, die in konzentrierter Schwefelsäure mit tief violetter Farbe löslich sind.

Das Opianin, welches früher als ein eigentümliches Alkaloid des Opiums angesehen wurde, ist identisch mit dem Narcotin. Das sogenannte Porphyroxin (Opin), welches als der rotfärbende Bestandteil des Opiums betrachtet wurde, besteht aus einem Gemenge verschiedener Opiumalkaloide. Ob das Oxynarcotin, Metamorphin und das Deuteropin als eigentümliche Basen des Opiums anzusehen sind, ist noch zweifelhaft.

Pantopin soll ein künstlich hergestelltes Gemisch sämtlicher, in dem Opium vorkommender Alkaloide sein.

Homonarceïn: $C^{24}H^{29}NO^{8} + 3H^{2}O$, wird entsprechend dem Narceïn (s. S. 1742) aus Narcotinäthylchlorid dargestellt. Farblose, gegen 173⁰ schmelzende Nadeln.

Chelidoniumbasen.

Chelidonin, α-Homochelidonin, β-Homochelidonin, γ-Homochelidonin, Stylopin, Chelerythrin, Sanguinarin, Protopin (s. S. 1729).

Chelidonin und Chelerythrin wurden 1839 von Probst entdeckt; in neuerer Zeit beschäftigte sich mit der Untersuchung der Chelidoniumbasen E. Schmidt, im Verein mit Selle, Tietz, Koenig, Wintgen, Fischer, sowie Hopfgartner und Schlotterbeck.

Das **Chelidonin**: $C^{20}H^{19}NO^{5} + H^{2}O$, findet sich in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum*, sowie neben Chelerythrin: $C^{21}H^{17}NO^{4}$, α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^{5}$, β-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^{5}$, und Protopin: $C^{20}H^{19}NO^{5}$ (s. S. 1729), vermutlich zum Teil gebunden an Chelidonsäure (s. S. 761), in dem Kraute, den unreifen Samenkapseln und besonders in der Wurzel von *Chelidonium majus*. Zur beginnenden Blütezeit ist der Gehalt an Alkaloiden am geringsten. Zur Darstellung desselben extrahiert man die Chelidoniumwurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser, fällt den Auszug mit Ammoniak, wäscht den Niederschlag aus, preßt ihn und löst ihn in schwefelsäurehaltigem Alkohol. Nach dem Abdestillieren des Alkohols fällt man abermals mit Ammoniak, entzieht alsdann dem bei gelinder Wärme getrockneten Niederschlag durch Äther das Chelerythrin, löst den Rückstand in wenig schwefelsäurehaltigem Wasser und scheidet das Chelidonin durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure als Chlorhydrat ab. Nach wiederholter Umkristallisation wird letzteres Salz durch Ammoniak zerlegt und die freie Base endlich aus siedendem Weingeist oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol kristallisiert.

Das Chelidonin bildet farblose, glasglänzende, geruchlose, bitter schmeckende, alkalisch reagierende, monokline Tafeln, die 1 Mol. Kristallwasser enthalten, welches erst bei 120⁰ vollständig entweicht. Es schmilzt bei 136⁰; mit den Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol und in Äther schwer löslich. Werden die Chelidoninkristalle im Dunkeln mit einem Glasstabe an den Wandungen eines Reagenzglases gerieben, so tritt ein eigentümliches Leuchten: Tribolumineszenz, auf. Die Salze des Chelidonins sind kristallisierbar. Das Hydrochlorid ist in Wasser schwer (1 : 325 bei 18⁰), in starker Salzsäure fast unlöslich. Das Goldchloriddoppelsalz: $C^{20}H^{19}NO^{5}, HCl + AuCl^{3}$, kristallisiert aus Alkohol in charakteristischen, braunen, glänzenden Nadeln.

Das Chelidonin ist eine tertiäre, rechtsdrehende Base. Durch Kaliumpermanganat wird dasselbe in saurer und in alkalischer Lösung vollständig, unter Bildung von CO^{2}, NH^{3}, Methylamin und Oxalsäure, zersetzt. Ähnlich verhält sich Salpetersäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Chelidonin zunächst mit gelber, dann mit bräunlicher, kirschroter und endlich violetter Farbe auf. Ist der Schwefelsäure zuvor eine Spur Salpetersäure zugesetzt, so färbt sich die Lösung grün. Verteilt man Chelidonin in Zuckerlösung und setzt dann konzentrierte Schwefelsäure zu, so entsteht eine rotviolette Färbung (Schneider). Froehdesches Reagens löst das Chelidonin zunächst mit gelber Farbe, die jedoch bald in Grün und allmählich in Blau-

grün übergeht. Vanadinschwefelsäure löst dasselbe mit hellgrüner, alsbald in Dunkelgrün und Blaugrün übergehender Farbe.

Methoxylgruppen: $O.CH^3$, sind in dem Chelidonin nicht enthalten, dagegen findet sich in demselben eine OH-Gruppe. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid bzw. mit Benzoesäureanhydrid wird es in Acetylchelidonin: $C^{20}H^{18}(C^2H^3O)NO^5$, Schmelzp. 160 bis 161°, bzw. in Benzoylchelidonin: $C^{20}H^{18}(C^7H^5O)NO^5$, Schmelzp. 210 bis 211°, verwandelt.

Stylopin: $C^{19}H^{19}NO^5$, nennt Schlotterbeck ein Alkaloid, welches sich in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum* neben Chelidonin, Protopin, Sanguinarin und Diphyllin findet. Dasselbe bildet farblose, bei 202° schmelzende Nadeln. Linksdrehend. Das Stylopin ist eine tertiäre Base, die keine Methoxylgruppen: $O.CH^3$, enthält.

Das Diphyllin, dessen Zusammensetzung bisher unbekannt ist, kristallisiert aus Äther in dünnen, bei 216° schmelzenden Blättchen. Froehdesches Reagens löst es mit tiefgrüner, allmählich in Blau übergehender, Formaldehydschwefelsäure mit violettblauer, allmählich in Weinrot übergehender Farbe.

Die Alkaloide sind auch in der Wurzel von *Stylophoron diphyllum*, ebenso wie in *Chelidonium majus*, vermutlich zum Teil an Chelidonsäure gebunden.

Das **Chelerythrin:** $C^{21}H^{17}NO^4$ (Chelin, Pyrrhopin), ist neben Chelidonin in *Chelidonium majus* und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten (s. oben). Auch in *Bocconia cordata* (*Macleya cordata*), sowie in der Wurzel von *Glaucium luteum* und von *Eschscholtzia californica* kommen kleine Mengen von Chelerythrin vor. Das nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung (s. oben) verbleibende terpentinartige Rohchelerythrin wird in salzsäurehaltigem Wasser gelöst, die Lösung nach dem Filtrieren zur Trockne gebracht und der Rückstand nach dem Waschen mit Äther in wenig kaltem Wasser gelöst, wobei beigemengtes salzsaures Chelidonin zurückbleibt. Das aus letzterer Lösung durch Ammoniak gefällte Chelerythrin wird endlich nach dem Trocknen aus Essigäther umkristallisiert. Über die Gewinnung des Chelerythrins aus der Wurzel von *Sanguinaria canadensis*, in welcher es in viel größerer Menge vorkommt als in der von *Chelidonium majus*, s. unten.

Das Chelerythrin bildet farblose, häufig zu Krusten gruppierte, bitter schmeckende, rhombische Kristalle, welche bei 203° schmelzen und 1 Mol. Kristallalkohol: $C^2H^5.OH$, enthalten. In nicht ganz reinem Zustande sind diese Kristalle rosa gefärbt. Im reinen Zustande ist das Chelerythrin, mit Ausnahme von Chloroform, in allen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Lösungen des Chelerythrins zeigen blaue Fluorescenz. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die einen Stich ins Grünliche zeigt. Konzentrierte Salpetersäure färbt sich zunächst gelb und alsdann braun. Froehdesches Reagens ruft zunächst eine gelbe, dann olivengrüne und chlorophyllgrüne Färbung hervor. Vanadinschwefelsäure färbt sich violettrot, bordeauxrot und schließlich braunrot. Die Salze des Chelerythrins sind intensiv eigelb gefärbt. Auf Zusatz von Ammoniak verschwindet diese Färbung vollständig, indem sich ein rein weißer Niederschlag von freiem Chelerythrin ausscheidet. Das Chelerythrin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

α- und β-Homochelidonin, sowie Protopin bleiben der Hauptmenge nach in dem ammoniakalischen Filtrat von der Darstellung des Chelidonins und Chelerythrins (s. oben) aus *Chelidonium majus*. Sie können daraus durch Ausschütteln mit Chloroform isoliert und durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigäther, bezüglich die verschiedene Löslichkeit der Hydrochloride in Wasser getrennt werden.

α-Homochelidonin: $C^{21}H^{21}NO^5$ oder $C^{19}H^{15}(O.CH^3)^2NO^3$, bildet wohlausgebildete, durchsichtige, bei 182° schmelzende, rhombische Kristalle, die leicht löslich in Chloroform, mäßig leicht löslich in Alkohol und in Essigäther, schwer löslich in Äther sind. In Salzsäure, Schwefelsäure und Essigsäure ist die Base leicht löslich, in Salpetersäure schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das α-Homochelidonin ohne Färbung, konzentrierte Salpetersäure mit gelber, Erdmannsches Reagens und Vanadinschwefelsäure mit rötlichgelber Farbe. Froehdesches Reagens löst es mit schmutzig braungrüner, allmählich gelbbrauner Farbe.

β-Homochelidonin: $C^{21}H^{23}NO^5$ oder $C^{19}H^{17}(O.CH^3)^2NO^3$, welches sich auch in *Bocconia*, s. *Macleya cordata*, neben Protopin und wenig Chelerythrin und Sanguinarin (Hopfgartner), in *Adlumia cirrhosa* (Schlotterbeck) und in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* findet, bildet farblose, nadelförmige, zu Warzen gruppierte, bei 159° schmelzende Kristalle, die sich in den Löslichkeitsverhältnissen ähnlich verhalten wie das α-Homochelidonin, jedoch in Essigäther viel leichter löslich sind als letzteres. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön violetter, konzentrierte Salpetersäure mit gelber, Erdmannsches Reagens mit gelber, dann violetter und schließlich blauvioletter Farbe. Froehdesches Reagens löst es zunächst mit gelber, dann violetter, grüner, blauer und schließlich moosgrüner Farbe. Vanadinschwefelsäure verhält sich ähnlich wie das Froehdesche Reagens.

Chelidoxanthin und Chelidysin sind zwei wenig charakterisierte, kaum einheitliche Alkaloide, die nach Orlow in dem Kraut von *Chelidonium majus* vorkommen sollen.

Sanguinarin: $C^{20}H^{15}NO^4 + H^2O$, ist neben Chelerythrin-, β- und γ-Homochelidonin und Protopin in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten. Auch in der Wurzel von *Chelidonium majus*, *Eschscholtzia californica*, *Glaucium luteum* und *Macleya cordata* kommt Sanguinarin in kleiner Menge vor. Zur Darstellung des Sanguinarins usw. wird die gepulverte Sanguinariawurzel mit Essigsäure enthaltendem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der Rückstand unter Umrühren in heißes Wasser gegossen. Die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit wird hierauf mit Ammoniak im geringen Überschuß gefällt, der violett gefärbte Niederschlag (A) von der Mutterlauge (B) durch Kolieren und Pressen möglichst getrennt, zur Reinigung wiederholt in verdünnter Essigsäure gelöst und von neuem mit Ammoniak gefällt. Aus der Mutterlauge (B) läßt sich nach genügender Konzentration durch Ausschütteln mit Chloroform β- und γ-Homochelidonin extrahieren, welche sich, nach dem Abdestillieren des Chloroforms, durch Umkristallisieren aus Essigäther trennen lassen. γ-Homochelidonin scheidet sich in großen farblosen Kristallen aus, während β-Homochelidonin, besonders aus den Mutterlaugen, in Nadeln auskristallisiert.

Der gereinigte Niederschlag (A) wird nach dem Trocknen so oft mit Äther ausgekocht, als noch etwas von Belang in Lösung geht. Das Ungelöste enthält im wesentlichen Sanguinarin und Protopin, welche durch Umkristallisieren aus Essigäther und aus Aceton getrennt und gereinigt werden können. Die erzielten Ätherlösungen liefern nach dem Abdestillieren des Äthers einen braunen Rückstand, aus dem nach dem Extrahieren mit warmem Alkohol (C) eine weiße, kristallinische, im wesentlichen aus Chelerythrin und Sanguinarin bestehende Masse resultiert. Letztere beiden Basen lassen sich durch oft wiederholte Umkristallisation aus siedendem Essigäther, woraus sich zuerst das Chelerythrin ausscheidet, trennen. Auch aus dem Alkohol-

auszug (C) läßt sich noch Sanguinarin, sowie auch Protopin in beträchtlicher Menge gewinnen.

Das Sanguinarin bildet weiße, meist büschelig gruppierte, bei 213° schmelzende Nadeln. Es ist in Alkohol, Essigäther, Chloroform und Aceton etwas leichter löslich als das Chelerythrin. Die Lösungen des Sanguinarins zeigen eine blauviolette Fluoreszenz. Das Sanguinarin ist durch die blutrote Färbung seiner Salze ausgezeichnet, während es selbst ungefärbt ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkel rotgelber, konzentrierte Salpetersäure mit braungelber Farbe. Froehdesches Reagens färbt sich karminrot, dann rotgelb und schließlich schmutzig braun. Vanadinschwefelsäure nimmt zunächst eine dunkelgrüne Farbe an, die aber bald über Violett in Bordeauxrot und Braun übergeht. Das Sanguinarin enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$.

γ-**Homochelidonin**: $C^{21}H^{23}NO^5$, ist in seinem Verhalten dem β-Homochelidonin (s. oben) sehr ähnlich. Beide Basen können durch Umkristallisieren ineinander übergeführt werden. Die großen Kristalle, in denen sich das γ-Homochelidonin aus alkoholhaltigem Essigäther ausscheidet, verlieren jedoch bei 100° etwa 11 Proz. (Essigäther) an Gewicht. Die getrocknete Base schmilzt dann bei 169°. Das γ-Homochelidonin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$.

Puccin und Sanguinaria-Porphyroxin sind zwei wenig bekannte Alkaloide, die nach Gibb, neben Sanguinarin, in der Wurzel von *Sanguinaria canadensis* enthalten sein sollen.

Das **Glaucin**: $C^{21}H^{25}NO^4$, kommt neben Protopin in dem Kraut von *Glaucium luteum* vor. Die Wurzel enthält besonders Protopin, neben sehr kleinen Mengen von Chelerythrin und Sanguinarin. Zu seiner Darstellung extrahiert man das Glauciumkraut mit essigsäurehaltigem Wasser, verdampft den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet das Glaucin durch Ammoniak ab. Wird der ausgewaschene Niederschlag in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung sich selbst einige Zeit überlassen, so erstarrt dieselbe zu einem Kristallbrei von salzsaurem Glaucin. Aus letzterem kann das Glaucin durch Ammoniak abgeschieden, dann durch Chloroform ausgeschüttelt und schließlich aus Äther umkristallisiert werden. Das Glaucin bildet farblose, bei 119 bis 120° schmelzende Prismen, die in siedendem Wasser weich und klebrig werden. Dasselbe ist in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform ziemlich leicht löslich; von siedendem Wasser, Petroleumäther und Benzol wird nur wenig gelöst. Rechtsdrehend. Das Glaucin enthält vier Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zunächst mit blaßgelber, nach Verlauf von einigen Stunden jedoch in Blau übergehender Farbe. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 löst das Glaucin mit grüner, rasch in Rotbraun übergehender Farbe. Froehdesches Reagens färbt sich zunächst grün, dann blau, indigblau und schließlich violett. Vanadinschwefelsäure verhält sich ähnlich wie das Froehdesche Reagens. Erdmanns Reagens löst Glaucin mit hellblauer Farbe, die alsbald in ein sehr beständiges, tiefes Blau übergeht (Fischer).

Das Glaucopikrin soll nach Probst in der Wurzel von *Glaucium luteum*, neben Chelerythrin, enthalten sein. Die Base wird gewonnen, indem man aus dem mit essigsäurehaltigem Wasser bereiteten Auszug der Wurzel zunächst das Chelerythrin durch Ammoniak fällt und sie alsdann aus dem mit Essigsäure neutralisierten Filtrat durch Gerbsäure abscheidet. Die Reinigung geschieht in einer ähnlichen Weise wie die des Glaucins. Das Glaucopikrin bildet, aus Äther umkristallisiert, weiße, bitter schmeckende, alkalisch reagierende Körner, die sich in Wasser, besonders in kochendem, lösen; in

Alkohol ist es leicht, in Äther schwer löslich. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure färbt es sich dunkel grasgrün.

Adlumin: $C^{39}H^{39}NO^{12}$ oder $C^{39}H^{41}NO^{12}$, ist das Hauptalkaloid der zweijährigen ganzen Pflanze *Adlumia cirrhosa.* Außer dieser Base enthält jene Pflanze noch Protopin (s. S. 1729), β-Homochelidonin (s. S. 1748), Adlumidin: $C^{30}H^{29}NO^{9}$, und ein bei 176 bis 177° schmelzendes Alkaloid.

Das Adlumin bildet große, orthorhombische, bei 188° schmelzende Kristalle. Rechtsdrehend. Dasselbe enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und eine OH-Gruppe. Reine Schwefelsäure löst es mit zitronengelber, Salpetersäure mit orangegelber Färbung. Erdmannsches Reagens nimmt zunächst eine olivengrüne bis braune, alsdann eine weinrote Farbe an. Formaldehydschwefelsäure löst es mit hellgelber, später mit hellblauer Farbe. Acetyladlumin bildet farblose, bei 177° schmelzende Kristalle.

Adlumidin kristallisiert in farblosen, bei 234° schmelzenden Blättchen. Reine Schwefelsäure färbt sich hellrot, olivgrün, braun und rosa, Salpetersäure orange bis hellgelb. Formaldehydschwefelsäure löst es mit hellroter, brauner und schließlich purpurvioletter Farbe (Schlotterbeck).

Das **Fumarin** (Peschier) des Krautes von *Fumaria officinalis* ist identisch mit dem Protopin (s. oben) — E. Schmidt —. Über die Natur der sonstigen Basen, welche in dem Fumariakraut enthalten sind, ist bisher nichts bekannt. Ein mit dem Protopin identisches Alkaloid soll neben Chelerythrin (s. oben) und Bocconin (?) auch in *Bocconia frutescens* (Battandier) vorkommen.

Dicentra-(Diclytra-)Alkaloide.

Dicentrin: $C^{20}H^{21}NO^4$ oder $C^{18}H^{15}(O.CH^3)^2NO^2$, findet sich neben Protopin und Methylquercetin (s. dort) in dem Kraut von *Dicentra pusilla.* Zur Darstellung dieser Stoffe wird das alkoholische, unter Zusatz von etwas Essigsäure bereitete Extrakt in essigsäurehaltigem Wasser gelöst und die filtrierte Lösung durch Ausschütteln mit Äther von Methylquercetin befreit. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch gemacht und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Aus der ätherischen Lösung scheidet sich dann bei längerem Stehen das Protopin aus, während das Dicentrin in Lösung bleibt. Letzteres kann nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem, absolutem Alkohol gereinigt werden. 21 kg lufttrockenes Kraut liefern 30 g Dicentrin, 5 g Protopin und etwa 7 g Methylquercetin.

Das Dicentrin bildet farblose, glänzende, rhombische, bei 168 bis 169° schmelzende Prismen. Es löst sich in frisch gefälltem Zustande leicht in Äther, noch leichter in Chloroform. Rechtsdrehend. Reine Schwefelsäure löst es anfangs farblos, allmählich tritt jedoch eine rotviolette Färbung ein. Konzentrierte Salpetersäure löst Dicentrin anfänglich ebenfalls farblos, jedoch tritt bald vorübergehend eine blaugrüne, dann gelbe und schließlich braune Färbung auf. Erdmannsches Reagens nimmt rasch eine blaue, Froehdesches Reagens und Vanadinschwefelsäure sofort eine tiefblaue Färbung an (Asahina).

Aus dem Rhizom von *Dicentra formosa* isolierte G. Heyl Protopin, sowie ein bei 168,5 bis 169° schmelzendes Alkaloid, welches in den Reaktionen mit Dicentrin übereinstimmt, und eine bei 142,5° schmelzende Base, die in mancher Beziehung an das Chelidonin erinnert. Protopin (1 Proz.) findet sich neben anderen Alkaloiden auch in dem Rhizom von *Dicentra spectabilis* (Gadamer), in *D. formosa* (Battandier) und in *D. cucullaria* (R. Fischer,

O. A. Soell). Letztere Pflanze enthält außerdem noch eine in farblosen, am Licht gelb werdenden, bei 230 bis 231° schmelzenden Nadeln kristallisierende Base und ein in körnigen, bei 215° schmelzenden Kristallen sich ausscheidendes Alkaloid.

Eschscholtzia californica enthält neben Protopin, β-Homochelidonin, Chelerythrin und Sanguinarin nach R. Fischer und M. E. Tweeden auch noch Alkaloide vom Schmelzp. 242 bis 243° und 217°.

Corydalisbasen.

Corydalin, Dehydrocorydalin, Bulbocapnin, Corycavin, Corycavamin, Corybulbin, Isocorybulbin, Corytuberin, Corydin.

Die Knollen von *Corydalis cava* enthalten etwa 5 Proz. Alkaloide, und zwar die vorstehenden und vielleicht noch einige andere. Auch die Knollen von *Corydalis nobilis, C. solida, C. ambigua, C. Vernyi* und von anderen Corydalisarten enthalten Alkaloide, die sich jedoch zum Teil in der Qualität und Quantität von denen der Knollen von *C. cava* unterscheiden (s. unten). Die Corydalisalkaloide sind in neuerer Zeit besonders von Freund und Josephy, Dobbie und Lauder, von E. Schmidt, im Verein mit Ziegenbein, Makoshi und Martindale, sowie besonders von Gadamer und seinen Schülern untersucht worden.

Zur Darstellung der Corydalisbasen werden die gepulverten Knollen von *Corydalis cava* mit heißem Alkohol erschöpft, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und der filtrierte Rückstand (A), nach Übersättigung mit Ammoniak, wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Destilliert man hierauf den größten Teil des Äthers ab, so scheiden sich beim Erkalten reichliche Mengen von Kristallen aus, die zunächst im wesentlichen aus Bulbocapnin, bei weiterem Verdunsten aus einem Gemisch von Corydalin und Bulbocapnin bestehen. Zur Trennung dieser Basen löst man dieselben in verdünnter Salzsäure und versetzt diese Lösung mit Natronlauge im Überschuß. Hierdurch wird das Corydalin gefällt, während das Bulbocapnin in Lösung bleibt. Letzteres kann aus dieser Lösung durch Einleiten von CO^2 oder durch Ausschütteln mit Chloroform isoliert werden. Beim weiteren Verdunsten obiger ätherischer Lösung scheidet sich dann ein Gemisch von Corydalin, Bulbocapnin und Corycavin ab, aus welchem das Bulbocapnin durch seine Löslichkeit in Natronlauge (s. oben) entfernt, Corydalin und Corycavin, die hierin nicht löslich sind, durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol getrennt werden können. In den Mutterlaugen verbleiben Corydin und andere Basen, die durch Überführung in Rhodanide oder Hydrobromide zu trennen sind.

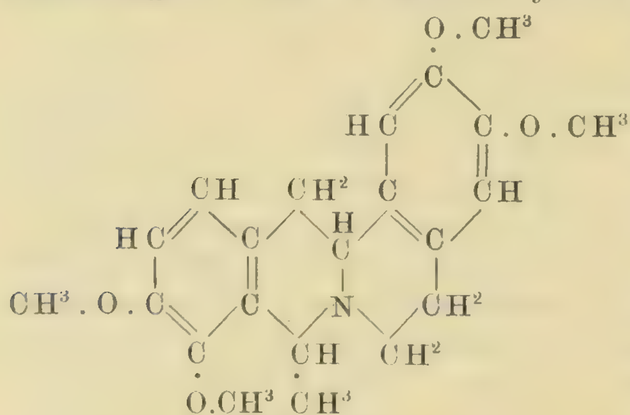
Das Corybulbin läßt sich dem mit Äther erschöpften Extrakt (A), neben Bulbocapnin, durch Ausschütteln mit Chloroform entziehen. Aus diesem Gemisch läßt sich das Corybulbin leicht durch seine Schwerlöslichkeit in kochendem absoluten Alkohol isolieren. In dem mit Chloroform ausgeschüttelten Extrakt finden sich das Corytuberin, welches sich bei längerem Stehen allmählich kristallinisch ausscheidet, sowie Corydin und noch andere Basen, die durch fraktionierte Neutralisation mit Bromwasserstoffsäure und Auskristallisierenlassen der gebildeten Hydrobromide getrennt werden können. Über die Details der sehr mühsamen Trennung der zahlreichen Corydalisalkaloide s. Archiv der Pharmazie 1902, 21.

Von den verschiedenen Corydalisalkaloiden kommt das Corydalin und das Bulbocapnin in den Knollen von *Corydalis cava* in bei weitem größter Menge vor. Von obigen Corydalisalkaloiden sind Bulbocapnin, Corydin und Corytuberin als die relativ stärksten, Corycavin und Corycavamin

als mittelstarke und Corydalin, Corybulbin und Isocorybulbin als schwache Basen zu bezeichnen (Gadamer).

Das **Corydalin:** $C^{22}H^{27}NO^4$ oder $C^{18}H^{15}N(O.CH^3)^4$, kristallisiert aus Alkohol in flachen, farblosen, bei 134 bis 135° schmelzenden Prismen, welche leicht löslich in heißem Alkohol und in Chloroform sind. Am Licht und bei 100° nehmen die Kristalle eine gelbe Farbe an. Corydalin ist stark rechtsdrehend. Seine Salze sind im allgemeinen gut kristallisierbar. Durch sein Verhalten gegen Jodalkyl kennzeichnet es sich als eine tertiäre Base. Wird das Corydalin mit alkoholischer Jodlösung auf 100° erhitzt, so geht es in das Dehydrocorydalinjodid: $C^{22}H^{24}NO^4.J + 2H^2O$, bezüglich dessen Perjodid über. Die Salze des Dehydrocorydalins, welches den Charakter einer Ammoniumbase (s. unten) trägt, zeigen durch ihre gelbe Farbe und durch ihre Reaktionen eine große Ähnlichkeit mit denen des Berberins. Auch mit Aceton, Chloroform und Wasserstoffpolysulfid verbindet sich das Dehydrocorydalin ebenso wie das Berberin (s. dort). Durch naszierenden Wasserstoff wird es unter Bildung von optisch inaktivem Corydalin entfärbt. Letzteres tritt hierbei in zwei Formen auf, von denen die eine bei 135°, die andere bei 159° schmilzt. Das bei 159° schmelzende inaktive Corydalin ist eine Racemform, welche sich durch Bromcamphersulfosäure in ihre Komponenten: Rechts- und Links-Mesocorydalin vom Schmelzp. 152 bis 153°, zerlegen läßt. Das inaktive Corydalin vom Schmelzp. 135° ist bis auf das fehlende Drehungsvermögen dem naturellen Corydalin sehr ähnlich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst Corydalin ohne Färbung, konzentrierte Salpetersäure mit gelber Farbe. Auch Erdmannsches Reagens färbt sich zunächst gelb, nach 15 Minuten jedoch blaßgrün. Froehdesches Reagens nimmt zunächst eine gelbe, dann blaßgrüne und nach 15 Minuten hellblaue Färbung an. Vanadinschwefelsäure löst das Corydalin zunächst mit gelber, dann mit schmutzig grüner Farbe.



Corydalin.

Die Konstitution des Corydalins kommt nach Gadamer durch beistehende Formel zum Ausdruck.

Kaliumpermanganat führt das Corydalin in der Kälte in das ketonartige Corydaldin: $C^{11}H^{13}NO^3$, welches stark lichtbrechende, bei 178° schmelzende Kristalle bildet, sowie in Metahemipinsäure und Hemipinsäure (s. S. 1740) über. Bei der Oxydation mit heißer verdünnter Salpetersäure liefert das Corydalin zunächst Dehydrocorydalin (s. unten) und bei weiterer Einwirkung Oxalsäure und Corydinsäure: $C^{18}H^{17}NO^6 + H^2O$; gelbe, bei 218° schmelzende Blättchen. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ wird die Corydinsäure in Corydilsäure: $C^{17}H^{15}NO^8 + 2H^2O$, in kleinen, weißen, bei 228° schmelzenden Nadeln kristallisierend, Metahemipinsäure und Methyl-Pyridintricarbonsäure: $C^5H(CH^3)N(CO.OH)^3$, in farblosen, bei 208° schmelzenden Nadeln kristallisierend, verwandelt.

Dehydrocorydalin: $C^{22}H^{24}NO^4.OH$, findet sich in den Knollen von *Corydalis cava*, *C. ambigua*, *C. nobilis* und vermutlich in noch anderen, Corydalin enthaltenden Corydalisarten. Dasselbe kann der mit Ammoniak alkalisch gemachten und mit Äther erschöpften wässerigen Extraktlösung durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden. Wird letzterer Auszug alsdann mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, so scheidet sich beim Ein-

dampfen dieser Lösung Dehydrocorydalinchlorid: $C^{22}H^{24}NO^4 . Cl + 4 H^2O$, in gelben, dem Berberinchlorid ähnlichen Kristallen aus. Diese Kristalle sind in reinem Wasser leicht, in stark salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich. Über die Überführung des Corydalins in Dehydrocorydalin und die Reduktion desselben zu inaktivem Corydalin s. oben.

Das freie Dehydrocorydalin, welches nur schwierig in reinem Zustande darstellbar ist, trägt, ebenso wie das freie Berberin, den Charakter einer Ammoniumbase. Dasselbe vermag jedoch auch in Keton- und in Carbinolform aufzutreten.

Bulbocapnin: $C^{19}H^{19}NO^4$ oder $C^{18}H^{13}N(OH)^3(O . CH^3)$, bildet farblose, bei 199° schmelzende, rhombische Kristalle, die leicht in Chloroform und in Kalilauge, schwerer in Alkohol und in Äther löslich sind. Rechtsdrehend. Am Licht nehmen die Kristalle des Bulbocapnins eine grünliche Färbung an. Dasselbe zeigt in mancher Beziehung Ähnlichkeit mit dem Apomorphin. Die Salze des Bulbocapnins sind gut kristallisierbar. Die alkoholische Lösung des Bulbocapnins färbt sich auf Zusatz von wenig Jodtinktur alsbald grün und schwarz. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte mit oranger, bei 100° mit violetter Farbe. Konzentrierte Salpetersäure färbt sich rotbraun; Erdmannsches Reagens blau, bezüglich blauviolett; Froehdesches Reagens dunkelblau; Vanadinschwefelsäure hellblau, bezüglich tief dunkelblau.

Corycavin: $C^{23}H^{23}NO^6$, scheidet sich in rhombischen, lichtempfindlichen, bei 216 bis 218° schmelzenden Tafeln aus, welche schwer löslich in Alkohol sind. Es liefert mit starken Säuren gut kristallisierende Salze, von denen das Nitrat in Wasser sehr schwer löslich ist. Aus den Lösungen dieser Salze wird das Corycavin durch Ammoniak, Natronlauge und Sodalösung wieder abgeschieden. Das Corycavin enthält weder Methoxylgruppen: $O . CH^3$, noch Hydroxylgruppen: OH, dagegen mindestens eine Methylenoxydgruppe: $-O . CH^2 . O-$. Das Corycavin ist eine tertiäre, die Gruppe $N . CH^3$ enthaltende Base. Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure liefert es zwei basische Produkte: $C^{22}H^{25}NO^4$ und $C^{21}H^{19}NO^5$. Das Corycavin scheint zu dem Protopin (s. S. 1729) in Beziehung zu stehen (Gaebel). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schmutzig grüner, bald in Braun und schließlich in Violett übergehender Farbe; bei 100° tritt sofort dunkelgrüne Färbung auf. Konzentrierte Salpetersäure färbt sich rot; Erdmannsches Reagens schmutzig grün; Froehdesches Reagens dunkelgrün; Vanadinschwefelsäure dunkelgrün. Das Corycavin ist optisch-inaktiv.

Corycavamin: $C^{21}H^{21}NO^5$, wird aus den amorphen Corydalisbasen mit Hilfe seines schwer löslichen Rhodanids isoliert. Dasselbe kristallisiert in rhombischen, bei 148 bis 149° schmelzenden Säulen. Rechtsdrehend. Corycavamin enthält weder Methoxylgruppen: $O . CH^3$, noch Hydroxylgruppen: OH. Bei kurzem Erhitzen auf 180° geht es in inaktives Corycavin über. Letzteres wird auch gebildet bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Corycavamin. Dasselbe schmilzt bei 216 bis 218°. Reine Schwefelsäure löst Corycavamin mit gelber, schnell in Olivengrün und schließlich in ein schmutziges Violett übergehenden Farbe. Salpetersäure wird gelb und alsbald orangerot, Froehdesches Reagens olivengrün, Erdmannsches Reagens gelblich und alsbald grün gefärbt.

Corybulbin: $C^{21}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{16}NO(O . CH^3)^3$, bildet weiße, nadelförmige, bei 238 bis 239° schmelzende Kristalle, die schwer löslich in heißem Alkohol und in Äther, leicht löslich in Chloroform sind. Rechtsdrehend. Gegen Jodlösung verhält es sich ähnlich wie das Corydalin, indem es in das

gelb gefärbte Dehydrocorybulbinjodid: $C^{21}H^{22}NO^4.J$, übergeht. Durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure wird letzteres in inaktives, bei 220 bis 222° schmelzendes Corybulbin verwandelt. Konzentrierte Schwefelsäure wird durch Corybulbin nicht gefärbt. Konzentrierte Salpetersäure und Erdmannsches Reagens färben sich gelb; Froehdesches Reagens rot, braun und schließlich grün; Vanadinschwefelsäure braun und schließlich grün. Durch Methylierung kann Corybulbin in Corydalin verwandelt werden.

Isocorybulbin: $C^{21}H^{25}NO^4$ oder $C^{18}H^{16}NO(O.CH^3)^3$, kristallisiert in lichtempfindlichen, weißen, bei 179 bis 180° schmelzenden Blättchen, die etwas leichter in Alkohol löslich sind als die Kristalle des Corybulbins. Rechtsdrehend. Alkoholische Jodlösung führt das Isocorybulbin in gelb gefärbtes Dehydroisocorybulbinjodid: $C^{21}H^{22}NO^4.J$, über. Letzteres wird durch Zink und Schwefelsäure in inaktives Isocorybulbin, welches weiße, bei 165 bis 175° schmelzende Nadeln bildet, verwandelt. In seinen Reaktionen gleicht das Isocorybulbin im wesentlichen dem Corybulbin.

Corytuberin: $C^{19}H^{23}NO^4 + 5H^2O$ oder $C^{17}H^{15}N(OH)^2(O.CH^3)^2 + 5H^2O$, bildet seidenglänzende, wasserfrei bei 240° schmelzende Nadeln oder Blättchen, die sich in heißem Wasser, Alkohol und Natronlauge lösen, dagegen in Chloroform und Äther fast unlöslich sind. Rechtsdrehend. Reine Schwefelsäure löst das Corytuberin zunächst farblos; allmählich tritt schmutzig grüne und schließlich rotviolette Färbung ein. Konzentrierte Salpetersäure färbt sich tief rot, Erdmanns Reagens grün und schließlich violett, Froehdesches Reagens blau und allmählich blaugrün.

Corydin: $C^{21}H^{23}NO^4$ oder $C^{18}H^{13}N(OH)(O.CH^3)^3$, bildet aus wasserfreiem Äther farblose, leicht veränderliche, bei 129 bis 130° schmelzende Kristalle. Rechtsdrehend. Das Corydin zeigt in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit dem Bulbocapnin und Corytuberin. Reine Schwefelsäure löst es farblos, konzentrierte Salpetersäure mit blutroter, Erdmannsches Reagens allmählich mit smaragdgrüner, Froehdesches Reagens mit malachitgrüner, Vanadinschwefelsäure mit giftgrüner Farbe.

Außer obigen Alkaloiden enthalten die Knollen von *Corydalis cava* noch eine kristallisierbare, bei 135° schmelzende, mit dem Corydalin nicht identische Base, sowie amorphe Basen, deren Hydrochloride zum Teil gut kristallisieren, zum Teil amorph sind.

Das Kraut von *Corydalis cava* enthält, außer amorphen Basen, Bulbocapnin: $C^{19}H^{19}NO^4$, sowie Alkaloide der Formel $C^{21}H^{21}NO^8$ und $C^{21}H^{23}NO^7$.

Das Alkaloid $C^{21}H^{21}NO^8$ bildet kleine, gelblichweiße Kristalle, die bei 230° schmelzen und in Kalilauge unlöslich sind. Linksdrehend. Froehdesches Reagens löst es mit grüner, bald in Blauschwarz und schließlich in Violett übergehender Farbe. Schwefelsäure bleibt ungefärbt.

Das Alkaloid $C^{21}H^{23}NO^7$ kristallisiert in durchsichtigen, stark lichtbrechenden, rechteckigen, bei 137,5° schmelzenden Prismen, die leicht in Alkohol löslich sind. Rechtsdrehend. Dasselbe zeigt, ähnlich wie das Chelidonin, Tribolumineszenz (s. S. 1746). Dieses Alkaloid enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Froehdesches Reagens löst es mit blauer, Erdmannsches Reagens mit dunkelblauer, allmählich in Grün übergehender Farbe (O. Haars).

Die Knollen von *Corydalis solida* enthalten Protopin (s. S. 1729), sowie eine Base vom Schmelzp. 145° und vom Schmelzp. 132 bis 133° (Corydalin?) — G. Heyl.

In dem Rhizom, in den Blättern und Stengeln von *Corydalis aurea* findet sich ein in weißen, glänzenden, bei 148 bis 149° schmelzenden Blätt-

chen kristallisierendes Alkaloid. Dasselbe löst sich in reiner Schwefelsäure und in Erdmannschem Reagens farblos, in Froehdeschem Reagens, sowie in Vanadinschwefelsäure zunächst olivengrün und allmählich bläulichgrün (G. Heyl).

Die chinesischen Corydalisknollen von *Corydalis ambigua* enthalten Corydalin, Dehydrocorydalin, Bulbocapnin, Corybulbin, Protopin (s. oben), sowie eine Ammoniumbase, deren Chlorid $C^{20}H^{18}NO^{4}.Cl$ in roten Nadeln kristallisiert (Makoshi).

Die japanischen Corydalisknollen von *Corydalis Vernyi* enthalten Protopin und andere Alkaloide (Makoshi).

Carpain: $C^{14}H^{25}NO^{2}$, findet sich in kleiner Menge (0,07 bis 0,1 Proz.) in den Blättern von *Carica Papaya*. Zur Darstellung dieses als „Herzgift" wirkenden Alkaloids extrahiert man die gepulverten Blätter mit ammoniakhaltigem Alkohol, destilliert den Alkohol von den Auszügen ab, vermischt den Rückstand mit viel heißem, angesäuertem Wasser, filtriert das ausgeschiedene Harz usw. ab und dampft das Filtrat zur dünnen Sirupkonsistenz ein. Nach Zusatz von Natronlauge wird alsdann das Carpain mit Äther ausgeschüttelt und der Verdunstungsrückstand aus Alkohol umkristallisiert. Das Carpain bildet durchsichtige, farblose, stark glänzende, monokline Prismen, welche bei 119,5° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol (1 : 5,5) und absolutem Alkohol (1 : 9). In Äther löst es sich im Verhältnis von 1 : 33, in Petroleumäther von 1 : 103. Die Lösungen des Carpains sind rechtsdrehend, zeigen alkalische Reaktion und stark bitteren Geschmack. Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure und Goldchlorid geben noch in sehr starker Verdünnung Fällungen. Konzentrierte Schwefelsäure, konzentrierte Salpetersäure, Erdmannsches Reagens und Vanadinschwefelsäure rufen keine Färbungen hervor. Die Salze des Carpains sind gut kristallisierbar. Das Carpain ist eine sekundäre Base, wie aus seinem Verhalten gegen Jodalkyle und gegen salpetrige Säure (Bildung von Nitrosocarpain) hervorgeht (van Rijn). Wird das Carpain mit Salzsäure oder Schwefelsäure von 10 Proz. mehrere Stunden auf 130 bis 140° erhitzt, so geht es unter Wasseraufnahme in Carpainsäure: $C^{14}H^{27}NO^{3}$, über; farblose, bei 224° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol sind. Die Carpainsäure besitzt schwach süßen Geschmack; sie trägt den Charakter einer Amidosäure. Bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ in Acetonlösung oder mit Salpetersäure liefert das Carpain eine zweibasische, bei 97 bis 100° schmelzende Säure $C^{8}H^{14}O^{4}$ (Dimethyladipinsäure?) — Barger.

Erythrophleïn ist ein wenig bekanntes, als „Herzgift" wirkendes Alkaloid, welches in der Rinde von *Erythrophleum guineense* (Sassyrinde) vorkommt. Dasselbe wird der Rinde mit salzsäurehaltigem Alkohol entzogen, der Auszug durch Destillation von Alkohol befreit und dem filtrierten, mit Ammoniak alkalisch gemachten Rückstand das Alkaloid durch Ausschütteln mit Essigäther entzogen. Das Erythrophleïn ist eine amorphe Base, welche leicht löslich in Alkohol und Essigäther, wenig löslich in Äther und Chloroform ist. Beim Kochen mit Säuren oder Ätzalkalien wird es in stickstofffreie Erythrophleïnsäure und in flüchtiges Manconin gespalten. Die Salze des Erythrophleïns sind amorph (Harnack, Zabrocky).

Das jetzt im Handel befindliche Erythrophleïn, dessen Hydrochlorid ein feines hellgelbes Pulver bildet, scheint aus einer anderen Erythrophleumart dargestellt zu sein. Dasselbe zeigt reine Digitaliswirkung, während das

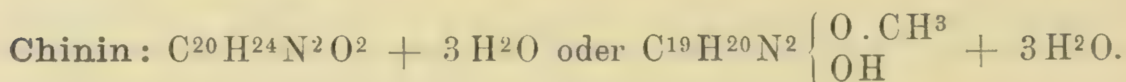
frühere Erythrophleïn gleichzeitig Digitalis- und Picrotoxinwirkung besaß (Harnack).

Muavin wird ein dem Erythrophleïn ähnliches Alkaloid genannt, welches in der Rinde des in Mozambique heimischen Muavibaumes enthalten ist. Das Muavin ist eine amorphe, sirupartige Masse, welche leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Seine Salze konnten bisher nicht kristallisiert erhalten werden (E. Merck). Vanadinschwefelsäure löst Muavin mit dunkelgrüner, vom Rande her allmählich blau werdender Farbe.

Laurotetanin: $C^{19}H^{23}NO^{5}$, findet sich in der Rinde von *Tetranthera citrata* (0,4 Proz.), sowie in einigen anderen indischen Lauraceen (Greshoff). Zur Darstellung dieser Base wird die Rinde mit essigsäurehaltigem Alkohol erschöpft, die Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit und die restierenden Extrakte mit angesäuertem Wasser ausgezogen. Letztere Flüssigkeit wird hierauf mit Soda alkalisch gemacht und sofort mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Äthers scheidet sich das Laurotetanin in farblosen oder doch nur schwach gelb gefärbten, bei 134^{0} schmelzenden Nadeln aus. Das Laurotetanin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Essigäther; von Äther wird es nur im frisch gefällten, nicht dagegen im kristallisierten Zustande in größerer Menge gelöst. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Laurotetanin mit blauer, einen Stich ins Grüne zeigender Farbe aufgenommen. Mit Froehdeschem Reagens liefert es eine indigoblaue Färbung; ähnlich verhält sich Vanadinschwefelsäure. Aus Jodsäurelösung macht das Laurotetanin Jod frei. Die Salze des Laurotetanins sind gut kristallisierbar; ihre Lösung ist rechtsdrehend. Das Laurotetanin ist eine sekundäre Base, welche drei Methoxylgruppen enthält: $C^{16}H^{13}O^{2}(O.CH^{3})^{3}$, NH. Dasselbe besitzt stark giftige Eigenschaften: Starrkrampf erzeugend (Filippo).

Chinabasen.

Die Chinarinden zeichnen sich qualitativ und quantitativ durch einen besonderen Reichtum an Alkaloiden aus. Von diesen zahlreichen, als Chinabasen zusammengefaßten Alkaloiden sind besonders die in den echten Chinarinden enthaltenen: Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, arzneilich von Interesse.



Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3\,H^{2}O$ oder $C^{19}H^{20}N^{2}\left\{\begin{matrix} O.CH^{3} \\ OH \end{matrix}\right. + 3\,H^{2}O$.

Molekulargewicht: 378 (*378,260 = 16*).

(In 100 Teilen, C: 63,46; H: 6,39; N: 7,41; O: 8,46; $H^{2}O$: 14,28.)

Geschichtliches. Die ersten Chinarinden scheinen i. J. 1639 nach Europa gelangt zu sein, nachdem zuvor die fiebertreibende Wirkung derselben durch die Gräfin Cinchon, die Gemahlin des damaligen Vizekönigs von Peru, erprobt worden war. Der wirksame Bestandteil dieser Rinden, das Chinin, wurde im Verein mit dem Cinchonin erst i. J. 1820 von Pelletier und Caventou isoliert, nachdem früher bereits Fourcroy (1792), Vauquelin (1809), Gomez (1811) und Pfaff (1814) bemüht gewesen waren, diese Aufgabe zu lösen. Die prozentische Zusammensetzung des Chinins ermittelte Liebig i. J. 1838; er nahm jedoch die Formel $C^{10}H^{12}NO$ an, die erst von Regnault (1838) in $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$ umgeändert wurde. In neuerer Zeit sind das Chinin und die Chinabasen besonders von Hesse, Skraup, Königs, Comstock, Lippmann, Rabe und anderen eingehend untersucht worden.

Vorkommen. Das Chinin findet sich neben Cinchonin und anderen Basen in Gestalt von chinagerbsaurem und chinasaurem Salz besonders in der Rinde von *Cinchona Calisaya*, *C. officinalis*, *C. succirubra*, *C. lancifolia* und der in Java kultivierten *Calisaya Ledgeriana*. Auch die als *China cuprea* bezeichnete falsche Chinarinde enthält beträchtliche Mengen von Chinin. Der Gehalt der verschiedenen Rinden an Chinin ist ein sehr wechselnder; die alkaloidreichsten südamerikanischen Rinden pflegen selten mehr als 5 Proz., gewöhnlich nur 2 bis 3 Proz. davon zu enthalten, in der Rinde der javanischen *Calisaya Ledgeriana* ist dagegen zeitweilig ein Chiningehalt von 13 Proz. beobachtet worden. Es kommen jedoch Chinarinden von normaler äußerer Beschaffenheit vor, welche ganz frei von Alkaloiden sind.

Darstellung. Zur Gewinnung des freien Chinins, *Chininum purum*, bedient man sich des genügend gereinigten Chininsulfats, welches gewöhnlich direkt aus den Chinarinden dargestellt wird (s. dort). Zu diesem Zweck löst man dasselbe in der 30 bis 40fachen Menge Wasser unter Zusatz einer geringen Menge Schwefelsäure auf und versetzt die Lösung mit Ammoniak im Überschuß. Es scheidet sich hierdurch zunächst ein weißer, käsiger, amorpher Niederschlag von wasserfreiem Chinin aus, welcher jedoch nach kurzer Zeit sich in das kristallinische Hydrat $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3\,H^2O$ verwandelt. Letzteres ist alsdann zu sammeln, durch Waschen mit kaltem Wasser von Ammoniaksalz zu befreien und endlich im Dunkeln bei einer 30° nicht übersteigenden Temperatur zu trocknen.

Über die Überführung des Cupreïns in Chinin s. dort.

Eigenschaften. Das auf vorstehende Weise dargestellte Chininhydrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + 3\,H^2O$, bildet ein weißes, kristallinisches, an der Luft leicht verwitterndes, alkalisch reagierendes, bitter schmeckendes Pulver. Durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol oder durch langsames Abkühlen einer bei 100° im zugeschmolzenen Rohr gesättigten Lösung von Chinin in starkem Salmiakgeist wird es in langen, zarten, seidenglänzenden Nadeln erhalten. Aus einer kochend gesättigten, wässerigen Lösung, ebenso aus einer bis zur Kristallhaut eingedampften Lösung in Wasser scheidet sich beim Abkühlen wasserfreies Chinin ab. Auch aus der Lösung des Chininhydrats in starkem Alkohol, in Äther, in Benzol und in siedendem Petroleumäther scheidet sich die Base im wasserfreien Zustande aus. Überläßt man die Auflösung des Chininhydrats in heißem, verdünntem Alkohol bei 30° längere Zeit sich selbst, so scheidet sich das wasserfreie Chinin in langen, seidenglänzenden Nadeln aus. Über Schwefelsäure verliert das Chininhydrat 2 Mol. Wasser, das dritte Molekül Wasser entweicht erst beim allmählichen Erwärmen auf 100°. Das Chininhydrat schmilzt bei 57°, bei weiterem Erhitzen wird es wieder fest, um dann von neuem bei 174,6°, dem Schmelzpunkt des wasserfreien Chinins, sich zu verflüssigen. Über letztere Temperatur hinaus erhitzt, erleidet das Chinin eine Zersetzung, indem es unter Aufblähen allmählich eine schwammige, schwer verbrennliche Kohle abscheidet. Das Chininhydrat löst sich bei 15° in 1670 Tln., das wasserfreie Chinin in 1960 Tln. Wasser; an kochendem Wasser erfordert das Chinin etwa 900 Tle. zur Lösung. Durch Ammoniak wird die Löslichkeit des Chinins in Wasser erhöht, durch Kali- oder Natronhydrat dagegen vermindert. In Alkohol, Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist besonders die wasserfreie Base leicht löslich. 1 Tl. Chininhydrat bedarf bei 10° nur 1 Tl. Äther von 0,730 spez. Gew. zur Lösung (Hesse); 1 Tl. wasserfreier Base erfordert hierzu etwa 25 Tle. Äther von 0,720 spez. Gew., sowie 2 Tle. Chloroform. Benzol löst das Chinin in geringerer Menge (1 : 200 bei 15°, 1 : 30 beim Sieden), sehr wenig löst es sich in Petroleumäther und in Glycerin (1 : 200). Die

Auflösungen des Chinins lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, und zwar ist die Ablenkung je nach der Konzentration der Lösung und je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschieden starke. Die wässerige Lösung des Chinins erleidet im zerstreuten Tageslicht keine Veränderung, im Sonnenlicht dagegen trübt sie sich schon nach wenigen Stunden, nimmt gelbliche Farbe an und scheidet allmählich rotbraune, amorphe, in Alkohol und Äther unlösliche Flocken von sogenanntem Quiniretin ab.

Fügt man der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Chinins Ameisensäure, Essigsäure, Benzoesäure, Weinsäure, Citronensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Arsensäure zu, so nimmt dieselbe eine schön blaue Fluoreszenz an. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Chininlösung zeigt letztere noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000. Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure rufen keine Fluoreszenz hervor, sie heben dieselbe sogar auf, wenn sie einer fluoreszierenden Chininlösung zugesetzt werden. Auch Chlor-, Brom-, Fluor- und Jodmetalle (Quecksilberchlorid, Quecksilberbromid, Quecksilbercyanid, Fluorwasserstoffsäure und Fluorammonium ausgenommen), sowie Ferricyankalium, Rhodankalium und Natriumthiosulfat heben die Fluoreszenz angesäuerter Chininlösungen auf.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Chinin farblos oder mit blaßgelblicher Farbe; rauchende Schwefelsäure führt dasselbe in die in Wasser leicht lösliche, amorphe Isochininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2 . SO^3H$, und in die in kleinen, weißen Prismen kristallisierende Chininsulfosäure: $C^{20}H^{23}N^2O^2 . SO^3H + H^2O$, welche in heißem Wasser und in Alkohol schwer löslich ist, über (Hesse). In konzentrierter Salpetersäure löst sich das Chinin ohne Färbung auf; wird es mit der 25 bis 30fachen Menge Salpetersäure von 1,185 spez. Gew. so lange gekocht, bis eine mit Wasser verdünnte Probe durch Ammoniak nicht mehr gefällt wird, so scheiden sich aus der bis zum dünnen Sirup eingedampften Flüssigkeit allmählich Kristalle von Cinchomeronsäure: $C^5H^3N(CO . OH)^2$ (s. S. 1503) (28 Proz. vom angewendeten Chinin), aus (Weidel). Beim Eintragen von Chinin in ein kalt gehaltenes Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure und starker Salpetersäure wird amorphes, in Wasser und Äther schwer lösliches, in Alkohol und in Säuren leicht lösliches Dinitrochinin: $C^{20}H^{22}(NO^2)^2N^2O^2 + H^2O$, gebildet (Purdie).

Wird das Chinin unter sorgfältiger Abkühlung mit Eis bei Gegenwart von Schwefelsäure derartig mittels Kaliumpermanganat der Oxydation unterworfen, daß auf 1 Mol. des Alkaloids 4 Atome Sauerstoff zur Einwirkung gelangen, so wird dasselbe, indem die Vinylgruppe: $—CH{=}CH^2$, in eine Carboxylgruppe: $CO . OH$, übergeht, im wesentlichen in Chitenin: $C^{19}H^{22}N^2O^4$, und Ameisensäure verwandelt (Skraup):



$$C^{20}H^{24}N^2O^2 + 4O = C^{19}H^{22}N^2O^4 + CH^2O^2.$$

5 g des bei 100° getrockneten Chininsulfats werden zu diesem Zweck in 12 ccm Schwefelsäure von 10 Proz. gelöst und die auf 0° abgekühlte Lösung tropfenweise mit einer Kaliumpermanganatlösung von 4 Proz. versetzt. Das gebildete Chitenin kann dem ausgeschiedenen Manganniederschlag durch Auskochen mit verdünntem Alkohol entzogen werden.

Das **Chitenin**: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 4H^2O$, kristallisiert in wohlausgebildeten, farblosen und geschmacklosen Prismen, welche ihr Kristallwasser erst bei 120° verlieren. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, in absolutem Alkohol und in Äther nahezu unlöslich. Von Ammoniak oder Kalilauge enthaltendem Wasser wird es leicht gelöst. Die Lösung desselben reagiert neutral. Das

Chitenin ist nur eine schwache Base. Die alkoholische und die schwefelsaure Lösung des Chitenins fluoreszieren blau; dieselben sind linksdrehend. Mit Chlorwasser und Ammoniak gibt es die Thalleiochinreaktion (s. unten). Mit dem Chitenin scheint das sogenannte Dihydroxylchinin: $C^{20}H^{26}N^2O^4 + 4H^2O$ (?), welches bei großen Chiningaben sich spurenweise im Harn findet, identisch zu sein.

Durch dreistündiges Kochen mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. wird das Chitenin, unter Abspaltung von CH^3J, in Chitenol: $C^{18}H^{20}N^2O^4 + H^2O$, übergeführt; farblose Nadeln, die in kaltem Wasser, Alkohol und Äther sehr schwer löslich, dagegen leicht löslich in Säuren und Ätzalkalien sind (Bucher). Die wässerige Lösung des salzsauren Chitenols wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaktion (s. unten).

Wird das Chitenin mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydiert, so wird neben Chininsäure und Pyridintricarbonsäure (s. oben) Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4 + H^2O$ oder $C^6H^{11}N(CO.OH)^2 + H^2O$, gebildet. Letztere bildet farblose, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Kristalle, die wasserhaltig bei 126 bis 127°, wasserfrei bei 225 bis 226° schmelzen. Die Cincholoiponsäure ist als Hexahydropicolindicarbonsäure anzusehen. Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin, Cinchonicin und Chinicin liefern bei der Oxydation, neben anderen Produkten, auch Cincholoiponsäure (Skraup).

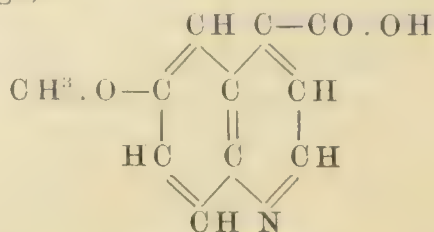
Bei der Einwirkung größerer Mengen von Kaliumpermanganat auf Chinin (1 g Sulfat, 8,5 bis 9,5 g Permanganat), besonders unter Anwendung von Wärme, wird dasselbe nach Hoogewerff und van Dorp zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (s. S. 1505), Oxalsäure und anderen Säuren oxydiert.

Wird das Chinin in stark schwefelsaurer Lösung bei 35 bis 40° mit Chromsäure behandelt, so wird durch Umwandlung der sekundären Alkoholgruppe: CH.OH, in eine Ketongruppe: CO, Chininon: $C^{20}H^{22}N^2O^2$, gebildet. Das Chininon kristallisiert in farblosen, bei 101° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform sind (E. Rabe). Findet die Oxydation des Chinins durch Chromsäure bei höherer Temperatur statt, so tritt eine Spaltung des Chinins ein, indem der Chinolinkern in Chininsäure, der zweite im Chininmolekül enthaltene Stickstoffkern, der Chinuclidinkern, in Merochinen verwandelt wird.

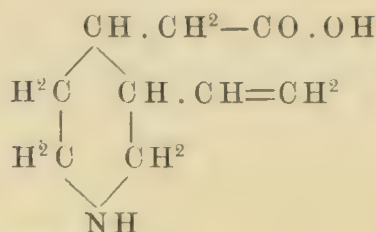
Die Chininsäure: $C^{11}H^9NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}O.CH^3 & (3)\\ CO.OH & (8)\end{cases}$, Methoxychinolincarbonsäure, kristallisiert in langen, dünnen, schwach gelblichen, bei 280° schmelzenden Prismen, die sich sehr schwer in Wasser, leichter in verdünnten Mineralsäuren, schwer in Alkohol, kaum in Äther und in Benzol lösen. Die alkoholische Lösung der Chininsäure besitzt intensiv blaue Fluoreszenz. Bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat geht die Chininsäure in α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure: $C^5H^2N(CO.OH)^3$ (siehe S. 1505), durch Erhitzen mit Salzsäure auf 220 bis 230° unter Abspaltung von Chlormethyl in Xanthochinsäure: $C^{10}H^7NO^3$ oder $C^9H^5N\begin{cases}OH & (3)\\ CO.OH & (8)\end{cases}$ (Oxychinolincarbonsäure), über. Letztere Verbindung bildet kleine, gelbe, oberhalb 300°, unter Zersetzung in Para-Oxychinolin: $C^9H^6N.OH$, und CO^2, schmelzende Körner, deren Lösung keine Fluoreszenz zeigt.

Das Merochinen: $C^9H^{15}NO^2$, bildet farblose, bei 222° schmelzende Nadeln. Durch weitere Oxydation wird es in Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4 + H^2O$ (s. oben), durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf

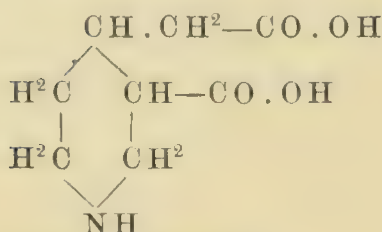
240^0 in γ-Methyl-, β-Äthyl-Pyridin: $C^5H^3N(CH^3)(C^2H^5)$, verwandelt (Königs):



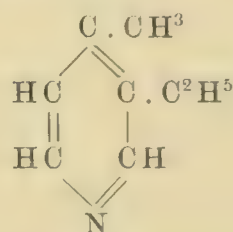
Chininsäure



Merochinen



Cincholoiponsäure



γ-Methyl-, β-Äthyl-Pyridin.

Wird das Chinin oder sein Sulfat mit Salzsäure von 1,125 spez. Gew. auf 140^0 erhitzt, so wird unter Abspaltung von Chlormethyl: CH^3Cl, Apochinin: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2H^2O$, gebildet (Hesse). Letzteres bildet ein schwer zu kristallisierendes, gegen 160^0 zusammensinterndes Pulver, welches im reinen Zustande die Thalleiochinreaktion (s. unten) nicht liefert. Glatter wird das Apochinin gebildet, wenn freies Chinin mit der 12fachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,25 bis 1,35 spez. Gew. 24 Stunden lang im geschlossenen Rohr erhitzt wird (Lippmann, Fleissner). Gesättigte, rauchende Salzsäure liefert bei 140^0 amorphes Hydrochlorapochinin: $C^{19}H^{23}ClN^2O^2$, dessen salzsaures Salz in Nadeln kristallisiert (Zorn). Letzteres gibt die Thalleiochinreaktion (s. unten) nicht.

Läßt man 1 Tl. salzsaures Chinin mit 10 Tln. rauchender, bei -17^0 gesättigter Salzsäure mehrere Wochen in Berührung, so entsteht Hydrochlorchinin: $C^{20}H^{25}ClN^2O^2$, welches aus Äther in farblosen, bei 186 bis 187^0 schmelzenden Kristallen erhalten werden kann (Königs, Comstock). Letztere geben die Thalleiochinreaktion (s. unten). Beim Eintragen einer Lösung von 2 Tln. trockenen salzsauren Chinins in Chloroform zu 4 Tln. mit Chloroform übergossenem PCl^5 und darauf folgenden Erwärmen wird Chininchlorid: $C^{20}H^{23}ClN^2O^2$, gebildet. Farblose, bei 151^0 schmelzende Kristalle. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in Chinen: $C^{20}H^{22}N^2O$, über, welches farblose, bei 80 bis 81^0 schmelzende Kristalle bildet. Das Chinen gibt mit Chlorwasser und Ammoniak eine grüne Färbung. Beim Erhitzen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure auf 140^0 geht es unter Abspaltung von Brommethyl: CH^3Br, und Ammoniak in Apochinen: $C^{19}H^{19}NO$, über. Letzteres ist schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol, verdünnter Natronlauge und Salzsäure. Es schmilzt bei 246^0 (Königs).

Wird das Chinen mit Phosphorsäure von 25 Proz. 8 bis 10 Stunden lang auf 170 bis 180^0 erhitzt, so wird es in Lepidin (γ-Methylchinolin, siehe S. 1539), Para-Methoxylepidin: $C^{10}H^8(O.CH^3)N + H^2O$, welches in farblosen, bei 51^0 schmelzenden Nadeln kristallisiert, und in Merochinen: $C^9H^{15}NO^2$ (s. oben), gespalten.

Durch Bromwasserstoffsäure lassen sich unter obigen Versuchsbedingungen entsprechende Bromderivate des Chinins darstellen.

Wird Chinin oder Chininhydrochlorid mit Jodwasserstoffsäure von 1,7 bis 1,8 spez. Gew. im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich nach kurzer

Zeit ein gelber, kristallinischer, in Wasser und in Alkohol schwer löslicher Niederschlag von Hydrojodchininjodhydrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2 . 3 HJ$, aus (Lippmann, Fleissner). Kalter verdünnter Salmiakgeist führt dieses Salz in weißes, kristallinisches Hydrojodchinin: $C^{20}H^{25}JN^2O^2$, kochende alkoholische Kalilauge in ein Gemisch von Chinin, Pseudochinin und Nichin über (Skraup).

Das **Pseudochinin:** $C^{20}H^{24}N^2O^2$ (Isochinin), bildet farblose, bei 190 bis 191° schmelzende Prismen, welche fast unlöslich in Wasser, schwer in verdünntem Alkohol und in Äther, leicht in absolutem Alkohol löslich sind. Linksdrehend. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es die Thalleiochinreaktion (s. unten).

Das **Nichin:** $C^{19}H^{24}N^2O^2 + H^2O$, kristallisiert in langen, weißen Nadeln, die sich am Licht allmählich gelb färben. Wasserfrei schmilzt es bei 146°. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es ziemlich leicht, jedoch etwas schwerer löslich als das Chinin. Linksdrehend. Die schwefelsaure Lösung des Nichins fluoresziert blau. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich wie das Chinin.

Durch trockenes Chlorgas wird das Chinin carminrot gefärbt und allmählich in eine in Wasser lösliche Verbindung übergeführt. Wird Chlorgas zu Chinin geleitet, welches in Wasser suspendiert ist, so löst sich dasselbe zunächst mit hellroter, dann violetter und endlich dunkelroter Farbe auf, bei weiterer Chloreinwirkung scheidet sich alsdann eine rötliche, klebrige Masse ab. Fügt man zu der wässerigen Lösung des Chinins oder eines seiner Salze etwa $^1/_5$ Vol. starken Chlorwassers und tropft alsdann sofort überschüssiges Ammoniak zu, so nimmt die Mischung eine intensiv smaragdgrüne Färbung an (noch in einer Verdünnung von 1 : 2500) — Thalleiochinreaktion — (Brandes, Leber, André). Neutralisiert man die grüne Lösung genau mit einer Säure, so nimmt sie eine blaue, bei Übersättigung damit eine violette bis feuerrote Färbung an. Das Thalleiochin bildet eine grüne, harzartige, in Alkohol und Chloroform lösliche, in Wasser, Äther und Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse. Dasselbe wird erhalten, wenn man die Lösung von 10 g Chininsulfat in 1 Liter Wasser mit $^1/_8$ Liter gesättigter Chlorkalklösung, $^1/_{30}$ Liter Salzsäure und hierauf sofort mit $^1/_5$ Liter Ammoniak versetzt. Fügt man der mit Chlorwasser gemischten Chininlösung vor dem Zusatz von Ammoniak etwas Ferrocyankaliumlösung zu, so ruft Ammoniak eine dunkelrote Färbung hervor (Vogel). Die Thalleiochinreaktion kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 0,02 g Kaliumchlorat mit vier Tropfen offizineller Salzsäure gelinde erwärmt, dann der gelben Flüssigkeit 5 ccm Wasser und 0,01 g Chinin oder Chininsalz und endlich 1 ccm Ammoniak zufügt. Auch durch tropfenweisen Zusatz von Chlorkalklösung zu der schwach mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Chininsalzlösung bis zum Verschwinden der Fluoreszenz und Eintritt einer blaß goldgelben Farbe und darauf folgendes Zufügen von verdünntem Ammoniak im geringen Überschuß wird die Thalleiochinreaktion erhalten (Hyde). Das gleiche ist der Fall, wenn man zu einem Gemisch von 0,01 g eines Chininsalzes und dem gleichen Volum Kaliumchlorat 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vorsichtig zusetzt und dann Ammoniak im Überschuß zufügt. Die Gegenwart größerer Mengen von Antipyrin oder Coffeïn hindert die Thalleiochinreaktion.

Die Thalleiochinreaktion ist auf den im Chininmolekül enthaltenen Rest des Para-Methoxychinolins zurückzuführen. Letzterer wird durch die Einwirkung des Chlors zunächst in ein Dichlorketon verwandelt und letz-

teres alsdann durch das Ammoniak in einen Chinonimidfarbstoff (s. S. 1268) übergeführt (Fühner).

Läßt man zu verdünnter Chinin- oder Chininsalzlösung ein wenig Bromdampf (bis zum Verschwinden der Fluoreszenz) treten, schüttelt dann rasch um und fügt sofort Ammoniak oder Borax zu, so färbt sich die Flüssigkeit noch bis zu einer Verdünnung von 1 : 20 000 schön blaugrün (Flückiger). Durch allzu viel oder zu wenig Bromdampf wird die Reaktion verhindert. Fügt man zu der mit etwas Bromwasser versetzten Chininsalzlösung etwas Quecksilbercyanidlösung und hierauf Calciumcarbonat, so tritt nach Eiolart noch in einer Verdünnung von 1 : 500 000 eine Rotfärbung ein. Aus nicht zu verdünnten Chinin- oder Chininsalzlösungen scheidet Bromwasser weiße Flocken von Bromchinin ab. Beim Zusammenreiben von Chinin mit Jod wird eine braune, amorphe Masse gebildet, welche Jodadditionsprodukte des Chinins, Jodchinin, von wechselnder Zusammensetzung enthält. Monojodchinin: $C^{20}H^{23}JN^{2}O^{2}$, soll als farbloses Pulver erhalten werden, wenn die Lösung von 50 g Chininhydrochlorid in 2 Liter Wasser bei 40 bis 50^{0} mit Chlorjodlösung (15 g Jod in 30 g rauchender Salzsäure durch Einleiten von Chlor gelöst und die Lösung mit 500 ccm Wasser verdünnt) versetzt und nach eingetretener Entfärbung mit Ammoniak gefällt wird. Das ausgewaschene Jodchinin ist im Vakuum zu trocknen (Ostermayer).

Jodmethyl und Jodäthyl verbinden sich in ätherischer Lösung direkt mit dem den Charakter einer tertiären Aminbase tragenden Chinin zu Chininmethyljodid: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.CH^{3}J$, bezüglich Chininäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.C^{2}H^{5}J$, welche beide in farblosen Nadeln kristallisieren. Feuchtes Silberoxyd führt letztere Verbindungen in die entsprechenden Hydroxyde: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.CH^{3}.OH$ und $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}.C^{2}H^{5}.OH$, über. Letztere sind nicht kristallisierbare, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, stark alkalisch reagierende Massen. Durch achtstündiges Erhitzen von Chinin mit Ätzkali und überschüssigem Äthyljodid wird es in Chinindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}(C^{2}H^{5}J)^{2} + 3H^{2}O$, welches aus verdünntem Alkohol in gelblichen, bei 140^{0} schmelzenden Tafeln kristallisiert, verwandelt (Skraup).

Kalihydrat, ebenso Natronkalk zersetzen das Chinin unter Bildung von Chinolin (s. S. 1528) schon gegen 200^{0}. Letztere Verbindung entsteht auch in geringer Menge beim Erhitzen des Chinins mit Wasser auf 250^{0}. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Chinin eine grüne Schmelze (Lenz). Wird das Chinin mit Glycerin auf 180^{0} erhitzt, so geht es im wesentlichen in das damit isomere Chinicin über (Hesse). Glatter erfolgt die Bildung des Chinicins, wenn 100 g Chinin mit 200 g Essigsäure von 50 Proz. und 1200 g Wasser 32 bis 34 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht werden. Das Reaktionsprodukt ist hierauf mit Natronlauge alkalisch zu machen und mit Äther auszuschütteln.

Das **Chinicin**: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, **Chinotoxin,** welches sich auch in den Chinarinden vorfindet (Howard), bildet zunächst ein Öl, welches allmählich zu einer gelblichen, amorphen, gegen 60^{0} schmelzenden Masse erstarrt, die schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich ist. Seine Lösung in Chloroform dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Das Chinicin ist eine starke Base, deren Salze zum Teil kristallisierbar sind, besonders das Oxalat und Tartrat. Seine Auflösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt keine Fluoreszenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält es sich dem Chinin ähnlich. Das Chinicin zeigt giftige Eigenschaften. Bei dem Übergang des Chinins in das Chinicin findet eine Aufspaltung des Chinuclidinkerns und zugleich die Bildung einer Ketongruppe: CO, statt.

Anwendung. Das reine Chinin dient zur Darstellung einiger arzneilich angewendeter Salze dieser Base. Als solches findet es kaum eine arzneiliche Verwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Chinins ergibt sich zunächst durch seine rein weiße Farbe, durch seine vollständige Löslichkeit in Alkohol, Äther und in verdünnten Säuren, sowie durch die vollständige Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Die Lösungen des Chinins seien ungefärbt. Beim Übergießen mit reiner konzentrierter Schwefelsäure färbe es sich gar nicht oder doch nur blaß gelblich: fremde Basen, Zucker usw. Mit Kalkmilch erhitzt, entwickele es keinen Geruch nach Ammoniak: Ammoniaksalze. Um die Abwesenheit anderer Chinabasen, wie Cinchonin, Chinidin usw., zu konstatieren, neutralisiere man die alkoholische Lösung des zu prüfenden Chinins genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdunste dieselbe und untersuche das gebildete Chininsulfat, wie unter *Chininum sulfuricum* angegeben ist. Der Wassergehalt übersteige 14,3 Proz. nicht.

Bestimmung des Chinins in den Chinarinden. Um sich zu überzeugen, ob eine Rinde überhaupt Chinaalkaloide enthält, erhitze man einige Splitter derselben vorsichtig in einem horizontal gehaltenen engen Reagenzglas; bei Gegenwart von Chinabasen entwickeln sich carminrote Dämpfe, die sich zu einem schön carminrot gefärbten Teer verdichten (Grahesche Probe).

Um die Menge der in den Chinarinden enthaltenen Alkaloide bzw. den Cinchonin- + Chiningehalt zu ermitteln, verfährt man in folgender Weise:

12 g fein gepulverte Chinarinde übergießt man in einem Arzneiglase mit 30 g Chloroform und 30 g Äther, sowie, nach kräftigem Umschütteln, mit 5 g Natronlauge von 15 Proz. und 5 g Wasser und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln 3 Stunden lang stehen. Alsdann fügt man 60 g Äther hinzu, schüttelt kräftig durch und filtriert nach vollständiger Klärung sofort 80 g (= 8 g Chinarinde) des Chloroformäthergemisches durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa $^2/_3$ davon ab. Den erkalteten Rückstand bringt man hierauf in einen Scheidetrichter (I), spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform und 5 Tln. Äther nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach. Mit letzterer schüttelt man hierauf die vereinigten Chloroformäthergemische, nach Zusatz von noch so viel Äther, daß die Chloroformätherlösung auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, 2 Minuten lang kräftig, läßt nach erfolgter Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann 25 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther hinzu, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt. Hierauf schüttelt man das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Aus-

züge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser bis zu 100 ccm. Von dieser Lösung (*L*) mißt man schließlich 50 ccm (= 4 g Chinarinde) in einen Kolben ab, fügt etwa 50 ccm Wasser und die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist hinzu und läßt unter kräftigem Umschwenken so viel $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine stark gelbe, beim weiteren kräftigen Umschwenken rasch in Bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung dürfen nach der *Pharm. germ. Ed. V* höchstens 4,1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich sein, so daß mindestens 8,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 6,5 Proz. Alkaloiden entspricht (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0309 g Chinin + Cinchonin, Hämatoxylin als Indikator).

Die auf die angegebene Weise zur Bestimmung gebrachten Chinaalkaloide bestehen im wesentlichen aus einem Gemenge von Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin. Um in demselben die Menge des Chinins annähernd zu ermitteln, versetze man die andere Hälfte der Lösung (*L*) tropfenweise mit so viel verdünnter Kalilauge, als durch weiteren Zusatz noch eine Abscheidung von Alkaloid bewirkt wird. Nach dem vollständigen Absetzen der ausgeschiedenen Chinabasen sammle man dieselben auf einem kleinen Filter und wasche sie mit wenig kaltem Wasser nach und nach so weit aus, bis das Abfließende nicht mehr alkalisch reagiert. Nach dem Abtropfen presse man alsdann die Alkaloide vorsichtig zwischen Fließpapier, trockne sie bei mäßiger Wärme und digeriere sie mit absolutem Äther. Die hierdurch erhaltene Lösung des Chinins filtriere man von dem ungelösten Cinchonin und Cinchonidin in ein leichtes, genau gewogenes, trockenes Kölbchen durch ein kleines, gut bedecktes Filter ab, wasche das Ungelöste und das Filter sorgfältig mit Äther nach, verdunste hierauf den Äther und wäge den aus Chinin, etwas Cinchonidin, sowie vielleicht geringen Mengen von Chinidin und von amorphen Basen bestehenden Rückstand, nachdem er bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht getrocknet ist.

Soll der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende, 4 g Chinarinde entsprechende Alkaloidrückstand maßanalytisch bestimmt werden, so löse man ihn in 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure auf, filtriere nötigenfalls diese Lösung durch ein kleines Filter, wasche letzteres sorgfältig mit Wasser nach und titriere den Säureüberschuß mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurück, wie oben angegeben ist. 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0324 g Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Die von de Vry angegebene, ziemlich umständliche Methode der Bestimmung des Chinins als Herapathit (s. S. 1770) gibt nur dann genaue Resultate, wenn der Chiningehalt des Alkaloidgemisches über 30 Proz. beträgt. Einfache, für alle Fälle brauchbare Bestimmungsmethoden des Chinins in Gemischen von Chininbasen fehlen zurzeit. Auch die Bestimmung des Chinins als Oxalat leidet an denselben Mängeln.

Zur Bestimmung des Chiningehaltes in Chininpräparaten wechselnder Zusammensetzung mische man 1 bis 2 g davon innig mit der Hälfte frisch gelöschten Ätzkalks [$Ca(OH)^2$] und wenig Wasser, trockne alsdann die Masse bei mäßiger Wärme aus und extrahiere sie nach dem Zerreiben im Soxhletschen Extraktionsapparat (s. Milch) mit Äther. Der nach dem Verdunsten oder Abdestillieren des Ätherauszuges verbleibende Rückstand (in einem dünnwandigen, genau gewogenen Kölbchen) werde maßanalytisch bestimmt (s. oben) oder allmählich bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht getrocknet und endlich gewogen. Siehe auch *Chininum tannicum* und *Chininum ferro-citricum*.

Um den Chiningehalt dispensierter Chininpulver zu ermitteln, löse man mehrere davon in wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure auf, mache alsdann die Lösung mit Sodalösung (1 + 2) alkalisch, schüttele dieselbe wiederholt mit Äther aus oder erschöpfe sie damit im Perforator (s. S. 1554) und verfahre mit dem Auszug, wie oben erörtert ist. Chininpillen sind in ähnlicher Weise zu prüfen.

Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Chinin ist noch qualitativ auf seine Reinheit zu prüfen (s. S. 1763).

Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dem *Extractum Chinae aquosum.* 3 g wässeriges Chinaextrakt löst man in einem Arzneiglase in 5 g Wasser und 5 g absolutem Alkohol, fügt zu dieser Lösung 20 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln 10 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2) hinzu und läßt die Mischung hierauf unter häufigem, kräftigem Umschütteln 1 Stunde lang stehen. Alsdann fügt man 50 g Äther hinzu, schüttelt kräftig um und filtriert nach vollständiger Klärung sofort 50 g des Chloroformäthergemisches (= 2 g wässeriges Chinaextrakt) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen. Hierauf destilliert man etwa $^2/_3$ des Chloroformäthergemisches ab und bringt den erkalteten Rückstand in einen Scheidetrichter (I). Alsdann spült man das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform und 5 Tln. Äther nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter und spült hierauf das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach. Mit letzterer schüttelt man alsdann die vereinigten Chloroformäthergemische, nach Zusatz von so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, 2 Minuten lang kräftig, läßt hierauf nach erfolgter Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal in derselben Weise mit je 5 ccm Chloroform. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man hierauf 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt. Alsdann schüttelt man das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang aus, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser auf 100 ccm. Von dieser Lösung (*L*) mißt man schließlich 50 ccm (= 1 g wässeriges Chinaextrakt) in einen Kolben ab, fügt die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist, sowie 50 ccm Wasser hinzu und läßt unter kräftigem Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine stark gelbe, beim weiteren kräftigen Umschwenken rasch in Bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung dürfen nach der *Pharm. germ. Ed. V* höchstens 3 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge erforderlich sein, so daß mindestens 2 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 6,18 Proz. Chinin und Cinchonin entspricht (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,0309 g Chinin + Cinchonin, Hämatoxylin als Indikator).

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dem *Extractum Chinae spirituosum* wende man 2 g desselben an und verfahre sonst wie bei der Untersuchung des *Extractum Chinae aquosum.* 50 ccm der schließlich erhaltenen Lösung (*L*) = 0,67 g *Extr. Chin. spirit.* sollen nach der *Pharm. germ. Ed. V* höchstens 2,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erfordern, so daß mindestens 2,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 12 Proz. Chinin + Cinchonin entspricht.

Bestimmung des Alkaloidgehaltes in dem *Extractum Chinae fluidum.* 10 g Chinafluidextrakt dampft man in einem gewogenen Schälchen im Wasserbade auf etwa 5 g ein, gibt den Rückstand noch warm in ein Arzneiglas und fügt alsdann 5 g absoluten Alkohol hinzu, die zuvor in kleinen Anteilen zum Ausspülen des Schälchens verwendet waren. Hierauf versetzt man das Gemisch mit 25 g Chloroform und 20 g Äther, fügt nach kräftigem Umschütteln 6 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2) hinzu und läßt die Mischung unter häufigem Umschütteln 1 Stunde lang stehen. Nach Zusatz von 50 g Äther und kräftigem Umschütteln filtriert man nach vollständiger Klärung von dem Chloroformäthergemisch 80 g (= 8 g Chinafluidextrakt) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert etwa $^2/_3$ ab und verfährt mit dem Rückstand, wie unter *Extract. Chin. aquos.* angegeben ist. Die vereinigten Chloroformauszüge sind jedoch mit 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure auszuschütteln. 50 ccm der schließlich erhaltenen Lösung (*L*) = 4 g *Extr. Chin. fluid.* sollen nach der *Pharm. germ. Ed. V* höchstens 5,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erfordern, so daß mindestens 4,6 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 3,5 Proz. Chinin + Cinchonin entspricht.

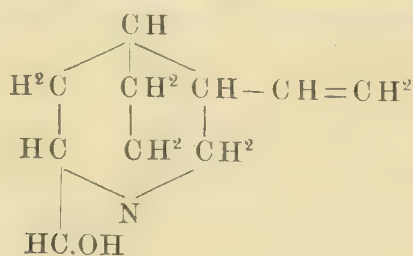
Bestimmung des Alkaloidgehaltes in der *Tinctura Chinae* und *Tinctura Chinae composita.* 50 g Chinatinktur dampft man in einem gewogenen Schälchen auf 10 g ein, bringt diesen Rückstand unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol in ein Arzneiglas und gibt 20 g Chloroform, sowie nach kräftigem Durchschütteln 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Verdampfungsrückstandes benutzt wurden, hinzu und läßt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln 1 Stunde lang stehen. Alsdann fügt man 50 g Äther hinzu, schüttelt kräftig um, filtriert nach vollständiger Klärung sofort 50 g der Chloroformäthermischung (= 33,33 g Chinatinktur) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert die Flüssigkeit ab. Den Rückstand erwärmt man mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), filtriert die Lösung durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter (I), wiederholt das Ausziehen des Rückstandes noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter und wäscht das Kölbchen und das Filter gut mit Wasser nach. Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 10 ccm Chloroform, fügt Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt werden kann, läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann 20 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther hinzu, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit

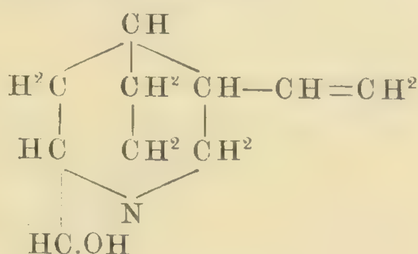
Wasser angefeuchtetes Filter in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt. Hierauf schüttelt man das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit mit Wasser bis zu 100 ccm, nachdem man vorher etwa 0,01 g frisch geglühte Tierkohle hinzugesetzt hat. Nach vollständiger Entfärbung filtriert man durch ein kleines trockenes Filter, mißt von dem Filtrat 50 ccm (= 16,67 g Chinatinktur) ab und titriert den Säureüberschuß, wie unter *Extr. Chin. aqu.* angegeben ist, mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zurück. Nach der *Pharm. germ. Ed. V.* sollen hierzu nicht mehr als 6 ccm Lauge erforderlich sein, so daß mindestens 4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalte von 0,74 Proz. Alkaloiden entspricht.

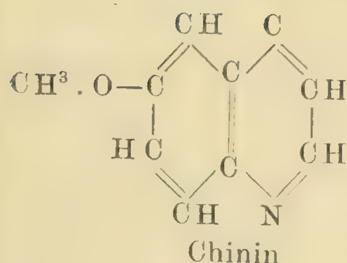
Für *Tinctura Chinae composita* verlangt die *Pharm. germ. Ed. V* nur einen Alkaloidgehalt von 0,37 Proz.

Zur Bestimmung des Alkaloidgehaltes im *Vinum Chinae* wende man 100 g davon an und verfahre im übrigen, wie oben für *Tinctura Chinae* angegeben ist.

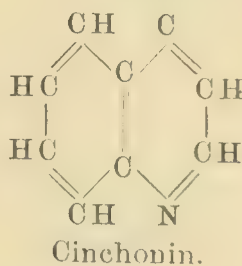
Konstitution des Chinins. Die zahlreichen Versuche, welche im Laufe der Zeit, besonders in den letzten beiden Jahrzehnten angestellt worden sind, um die Konstitution des Chinins zu erforschen, bezüglich eine Darstellung desselben auf künstlichem Wege ausfindig zu machen, haben bisher nur in ersterer Beziehung, nicht dagegen in letzterer zu dem gewünschten Resultate geführt. Aus dem Verhalten bei der Oxydation, dem Verhalten gegen Salzsäure und gegen Acetylchlorid, bei dem Erhitzen mit Ätzalkalien, sowie aus dem Abbau des Chinens und Cinchens, bzw. des Apochinens und Apocinchens, geht hervor, daß in dem Chininmolekül gleichzeitig ein Chinolinkern und ein hydrierter, die Gruppe $-CH^2-CH^2$ in Parabindung enthaltender Pyridinkern, Chinuclidinkern, vorhanden ist (Königs). Beide Kerne sind nach P. Rabe durch die sekundäre Alkoholgruppe: $>CH.OH$, zusammengehalten, wie aus dem Übergang des Chinins in das ketonartige Chininon bei vorsichtiger Oxydation hervorgeht. Das Chinin enthält eine Hydroxylgruppe: OH, und eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$. Beide Alkaloide enthalten denselben Chinuclidinkern (s. auch Cinchonin):







Chinin



Cinchonin.

Salze des Chinins.

Das Chinin verbindet sich mit einem und auch mit zwei Molekülen einbasischer Säuren zu wohlcharakterisierten, meist gut kristallisierenden Salzen,

so daß es sowohl als eine einsäurige als auch als eine zweisäurige Base angesehen werden kann. Gewöhnlich wird es jedoch als eine einsäurige Base aufgefaßt, und werden infolgedessen die Verbindungen aus 1 Mol. der Base mit 1 Mol. einer einbasischen Säure oder aus 2 Mol. der Base mit 1 Mol. einer zweibasischen Säure als neutrale, dagegen die Verbindungen aus 1 Mol. Base und 2 Mol. einer einbasischen oder 1 Mol. einer zweibasischen Säure als saure bezeichnet, z. B.:

$C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl, neutrales Chininhydrochlorid,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2HCl, saures Chininhydrochlorid,
$(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4$, neutrales Chininsulfat,
$C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, saures Chininsulfat.

Von den Sulfaten des Chinins ist, außer den beiden vorstehenden, sogar noch ein drittes, ein übersaures: $C^{20}H^{24}N^2O^2, (H^2SO^4)^2$, bekannt. Die meisten der neutralen Chininsalze sind in Wasser schwer, die entsprechenden sauren Salze dagegen leicht löslich. Ein Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure erhöht, infolge der Bildung saurer Salze, die Löslichkeit der neutralen Verbindungen. Die Chininsalzlösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, besitzen intensiv bitteren Geschmack und zeigen zum Teil (s. S. 1758) stark blaue Fluoreszenz. Ammoniak, Kali- und Natronhydrat, ebenso die Alkalicarbonate und die Alkalibicarbonate scheiden aus den Lösungen der Chininsalze die freie Base in weißen, käsigen, allmählich kristallinisch werdenden Massen ab. Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Gerbsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium und Wismutjodid-Jodkalium rufen noch in sehr stark verdünnten Chininsalzlösungen Fällungen hervor.

Je nach der Natur der betreffenden Säuren und der Löslichkeit der davon sich ableitenden Salze ist die Darstellungsweise letzterer Verbindungen eine verschiedene. Die Mehrzahl derselben läßt sich durch direkte Neutralisation der kalten, bezüglich erwärmten wässerigen Lösung der Säure durch gepulvertes Chinin oder durch eine alkoholische Lösung letzterer Base bereiten. Einige der in Wasser schwer löslichen Salze werden durch Wechselzersetzung von Chininsulfat oder Chininhydrochlorid (in schwach angesäuerter Lösung) mit den Alkalisalzen, einige der in Wasser leicht löslichen auch durch Umsetzung von Chininsulfat mit den Baryumsalzen der betreffenden Säuren dargestellt. Die Salze des Chinins sind besonders von O. Hesse eingehend untersucht.

Chininsulfat: $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$.

Molekulargewicht: 890 (*890,64 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 72,81; H^2SO^4: 11,01; H^2O: 16,18.)

Syn.: *Chininum sulfuricum*, neutrales Chininsulfat, Dichininsulfat.

Darstellung. Das Chininsulfat wird ausschließlich in besonderen Fabriken, und zwar direkt aus der Chinarinde gewonnen. Zu seiner Darstellung dienen besonders Rinden, die möglichst reich an Chinin, arm dagegen an Cinchonin und anderen Chinabasen sind. Da die Chinabasen in den Chinarinden in Gestalt von Salzen der Chinasäure und Chinagerbsäure, welche vermöge ihrer Schwerlöslichkeit durch Wasser nur unvollkommen ausgezogen werden, enthalten sind, so erschöpfte man früher das Rindenpulver durch wiederholte Extraktion mit kaltem, durch verdünnte Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Die auf diese Weise erhaltenen Auszüge wurden miteinander gemischt, mit Kalkmilch übersättigt und der aus den

Chinabasen, den Calciumsalzen der Schwefelsäure, Chinagerbsäure, Chinasäure, Chinovasäure und aus anderen Stoffen bestehende Niederschlag nach dem Abwaschen und Auspressen langsam, aber vollständig getrocknet. Der vollkommen trockene Niederschlag wurde hierauf wiederholt mit starkem Alkohol ausgekocht und die geklärten Auszüge zur Abscheidung eines Teiles des in Alkohol schwer löslichen Cinchonins an einem kühlen Orte der Kristallisation überlassen. Die von den ausgeschiedenen Kristallen getrennte Flüssigkeit wurde sodann mit Schwefelsäure genau neutralisiert und durch Destillation von Alkohol befreit. Beim Erkalten schied sich der größte Teil des in Wasser und in verdünntem Alkohol schwer löslichen Chininsulfats aus, während die leichter löslichen Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins Chinidins, Chinamins usw. mit wenig Chininsulfat in den Mutterlaugen verblieben. Zur weiteren Reinigung wurde das ausgeschiedene Chininsulfat nach dem Abpressen in kochendem Wasser gelöst, diese Lösung mit etwas Tierkohle entfärbt und alsdann von neuem der Kristallisation überlassen. Die gleiche Operation wurde mit den von neuem sich ausscheidenden Kristallen noch ein- oder zweimal wiederholt. Aus den von den Kristallen des Chininsulfats getrennten Flüssigkeiten konnte durch Eindampfen der Rest desselben gewonnen und durch nochmaliges Zersetzen durch Natriumcarbonat, Auswaschen der abgeschiedenen freien Base, Wiederauflösen derselben in einer zur genauen Neutralisation ausreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure und erneutes Kristallisierenlassen gereinigt werden.

Jetzt wird das Chininsulfat in der Weise gewonnen, daß man das feine Rindenpulver mit Calciumhydroxyd innig mischt und das trockene Gemisch direkt mit heißem Alkohol in geeigneten Extraktionsapparaten erschöpft. Von den erzielten Auszügen wird der Alkohol abdestilliert, die rückständige Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisiert und mit Tierkohle heiß entfärbt. Aus den entfärbten Lösungen werden hierauf die Alkaloide durch Natronlauge gefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen und Auspressen in verdünntem Alkohol heiß gelöst und die Lösung zur Abscheidung des schwer löslichen Cinchonins und Cinchonidins beieite gestellt. Aus der von diesen Kristallen getrennten Flüssigkeit wird dann das Chininsulfat, wie oben erörtert ist, gewonnen.

In manchen Chininfabriken werden die Rohalkaloide auch durch heiße Extraktion mit Paraffinöl oder mit Kohlenwasserstoffen des Steinkohlenteers, des Petroleums (Amerika) oder der Schieferöle, welche besonders leicht das Chinin, dagegen wenig Cinchonin usw. aufnehmen, von Farbstoffen und harzartigen Beimengungen befreit und der hierdurch erzielten Alkaloidlösung dann das Chinin durch Schütteln mit verdünnter, heißer Schwefelsäure wieder entzogen. Die auf diese Weise erhaltene Lösung wird hierauf mit Soda genau neutralisiert und das hierdurch ausgeschiedene Chininsulfat dann durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, weiter gereinigt. Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin bleiben hierbei als Sulfate in den Mutterlaugen.

Um chemisch reines Chininsulfat aus dem offizinellen, geringe Mengen von Nebenalkaloiden enthaltenden Präparat zu gewinnen, führt man dasselbe zunächst in das Bisulfat über (s. S. 1774), löst hierauf die gut ausgebildeten Kristalle in Wasser und neutralisiert alsdann diese Lösung genau mit verdünnter Natronlauge. Das hierdurch ausgeschiedene Chininsulfat ist schließlich abzusaugen und aus siedendem Wasser umzukristallisieren.

Eigenschaften. Das Chininsulfat bildet gewöhnlich weiße, lockere, etwas biegsame, seidenglänzende Nadeln, seltener gut ausgebildete Prismen des

monoklinen Systems. Das Salz zeigt große Neigung zur Verwitterung, so daß es nur bei besonderer Sorgfalt gelingt, ein der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 8H^2O$ entsprechendes, 16,18 Proz. Wasser enthaltendes Sulfat zu erhalten. Der Wassergehalt des in den Handel gelangenden Chininsulfats beträgt gewöhnlich nur 15,3 Proz., entsprechend einem Salz der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 7^1/_2H^2O$, da ein geringer Teil desselben, wie durch das Mikroskop erkannt werden kann, bereits verwittert ist. In trockener Luft, sowie beim Aufbewahren über Schwefelsäure verliert das Chininsulfat 6 Mol. Kristallwasser, so daß ein Sulfat der Formel $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ zurückbleibt. Die gleiche Verbindung resultiert in weißen, nadelförmigen Kristallen, wenn das lufttrockene Chininsulfat aus siedendem, starkem Alkohol umkristallisiert wird. Bei 100° verliert das Chininsulfat sein Kristallwasser vollständig, beim Liegen an der Luft nimmt jedoch das entwässerte Salz rasch wieder 4,6 Proz. Wasser auf und geht hierdurch in die beständige Verbindung $(C^{20}H^{24}N^2O^2)^2H^2SO^4 + 2H^2O$ über. Das wasserfreie Sulfat kann aus siedendem Chloroform umkristallisiert werden. Bei 150° erleidet dasselbe noch keine Zersetzung; bei höherer Temperatur schmilzt es, färbt sich bei stärkerem Erhitzen rot und entwickelt endlich einen schön roten Dampf. Im Sonnenlicht nimmt das Chininsulfat allmählich eine gelbe bis braune Farbe an.

1 Tl. des mit 8 Mol. Kristallwasser kristallisierten Salzes erfordert bei 15° gegen 800 Tle., bei 100° etwa 25 Tle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 bis 91 Proz. löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im Verhältnis von 1 : 100, bei Siedehitze von 1 : 6. In alkoholfreiem Chloroform und Äther ist es bei 15° fast unlöslich; Glycerin löst etwa $^1/_{40}$ seines Gewichtes an Chininsulfat. Die wässerige und die alkoholische Lösung des Salzes besitzen einen intensiv bitteren Geschmack; dieselben reagieren neutral, lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, zeigen jedoch keine Fluoreszenz. Letztere wird indessen sofort hervorgerufen, wenn man der Lösung einen Tropfen verdünnter Schwefelsäure zufügt.

Fügt man allmählich unter Umrühren zu einer zum Kochen erhitzten Lösung von 8,1 Tln. Chininsulfat in 192 Tln. Essigsäure von 1,042 spez. Gew., 48 Tln. Alkohol von 0,837 spez. Gew. und 0,9 Tln. reiner konzentrierter Schwefelsäure 6 Tle. gesättigter alkoholischer Jodlösung (1 : 10), so scheidet die Mischung beim langsamen Erkalten Kristalle von schwefelsaurem Jodchinin: $4C^{20}H^{24}N^2O^2, 3H^2SO^4, 2HJ, 4J + 3H^2O$ (Herapathit), ab. Die gleiche Verbindung resultiert in fast theoretischer Menge beim Auflösen des neutralen Chininsulfats in der zur Bildung des sauren Sulfats erforderlichen Menge Schwefelsäure, Erwärmen mit einer reichlichen Menge Alkohol bis zum Sieden, Versetzen der Lösung mit den berechneten Mengen wässeriger Jodwasserstoffsäure und alkoholischer Jodlösung und langsamen Erkaltenlassen des Ganzen. Der Herapathit bildet längliche, tafelförmige, rhombische Kristalle, welche im durchfallenden Licht blaß olivengrün, im reflektierten dagegen schön cantharidengrün, metallglänzend erscheinen. Der Herapathit polarisiert das Licht fünfmal stärker als der Turmalin. In kaltem Wasser sind diese Kristalle unlöslich; an kochendem Wasser erfordern sie 1000 Tle.; an kaltem Alkohol von 90 bis 91 Proz. 800 Tle.; an siedendem Alkohol 50 Tle; an kalter Essigsäure von 1,042 spez. Gew. 750 Tle.; an kochender Essigsäure derselben Stärke 60 Tle. zur Lösung. Bei 100° nehmen sie infolge der Abgabe des Kristallwassers eine braunrote Farbe an, welche jedoch an feuchter Luft wieder in Grün übergeht. Ammoniak, Ätzalkalien, schweflige Säure und Schwefelwasserstoff wirken zersetzend auf diese Verbindung ein. Wegen seiner konstanten Zu-

sammensetzung, seiner Kristallisationsfähigkeit und seiner geringen Löslichkeit diente der Herapathit früher bisweilen zur quantitativen Bestimmung des Chinins.

Anwendung. Das Chininsulfat ist infolge seiner stark fiebertreibenden Wirkung eines der wichtigsten Arzneimittel.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chininsulfats ergibt sich zunächst durch die weiße Farbe, die lockere, eigenartige Beschaffenheit und die vollständige Verbrennbarkeit bei anhaltendem Erhitzen auf dem Platinblech. In 30 Tln. kochenden Wassers löse es sich vollständig auf zu einer klaren, farblosen, neutral oder doch nur sehr schwach alkalisch reagierenden, nicht fluoreszierenden Flüssigkeit. Läßt man diese Lösung erkalten und unter zeitweiligem Schütteln einige Stunden in der Kälte stehen, so scheidet sich nahezu die Gesamtmenge des gelösten Sulfats wieder aus. Verdunstet man daher das Filtrat von den ausgeschiedenen Kristallen, so verbleibt nur noch ein sehr geringer Rückstand; Beimengungen von Mannit, Zucker usw. würden letzteren wesentlich vermehren. In 10 g eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absoluten Alkohols löse sich 1 g Chininsulfat nach kurzem Erwärmen auf 40 bis 50^0 vollständig auf und bleibe die erzielte Lösung auch nach dem Erkalten vollkommen klar: anorganische und organische Beimengungen, wie z. B. Bittersalz, Glaubersalz, Calciumphosphat, Salicin, Zucker usw. 0,05 g Chininsulfat löse sich in 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. ohne Färbung, ebenso sei die Lösung von 0,05 g Chininsulfat in 1 ccm reiner Schwefelsäure ungefärbt oder doch höchstens nur von blaßgelblicher Farbe: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker usw. —. Bei 100^0 verliere das Chininsulfat im Maximum 16,2 Proz. an Gewicht; bei guten Handelssorten wird der Wassergehalt gewöhnlich 15 Proz. nicht wesentlich übersteigen. Die alkoholische oder wässerige Lösung des Chininsulfats erleide auf Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung keine Violettfärbung: Salicylsäure —.

Von besonderer Wichtigkeit ist die Prüfung des Chininsulfats auf die Sulfate anderer Chinabasen, namentlich des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins, welche nicht selten in kleinerer oder größerer Menge darin enthalten, bezüglich mit dem Chininsulfat zusammenkristallisiert sind. Zur Erkennung derartiger Verunreinigungen sind verschiedene Prüfungsmethoden angegeben, von denen die von der *Pharm. germ. Ed. III, IV* und V akzeptierte Kerner-Wellersche vielleicht als die zweckentsprechendste zu bezeichnen ist. Letztere Prüfungsmethode gründet sich auf die geringe Löslichkeit des Chininsulfats in Wasser und die relativ leichte Löslichkeit desselben in Ammoniakflüssigkeit; die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins, Chinidins und Hydrochinins sind leichter in Wasser, schwerer dagegen in Ammoniakflüssigkeit löslich: Wasser von 15^0 löst Chininsulfat im Verhältnis von 1 : 800, Chinidinsulfat von 1 : 110, Cinchonidinsulfat von 1 : 98, Cinchoninsulfat von 1 : 54, Hydrochininsulfat von 1 : 280; 5 ccm der bei 15^0 gesättigten Lösung des Chininsulfats mischen sich klar mit 4 ccm 10 proz. Salmiakgeistes; Chinidinsulfat erfordert dagegen unter den gleichen Bedingungen 77 ccm, Cinchonidinsulfat 62,5 ccm, Cinchoninsulfat mehr als 1500 ccm 10 proz. Salmiakgeistes zur Erzielung einer klaren Mischung.

Zieht man daher das Chininsulfat des Handels mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser aus, so wird eine Flüssigkeit resultieren, die neben einer konstanten Menge Chininsulfat besonders die leichter löslichen Sulfate der verunreinigenden Alkaloide enthält. Fügt man zu letzterer alsdann Salmiakgeist, so werden hierdurch die Basen gefällt, durch einen Überschuß des Füllungsmittels jedoch wieder gelöst, und zwar wird um

so mehr davon erforderlich sein, je größer die Menge der Verunreinigungen ist.

a) Nach Kerner und Weller übergieße man 2 g des bei 40 bis 50° völlig verwitterten (zur Trennung von zusammenkristallisiertem Chinin- und Cinchonidinsulfat) Chininsulfats in einem Reagenzglase mit 20 ccm destilliertem Wasser und stelle dasselbe unter häufigem, kräftigem Umschütteln in ein auf 60 bis 65° erwärmtes Wasserbad. Hierauf stelle man das Reagenzglas in Wasser von 15°, lasse unter häufigem Schütteln erkalten und dann noch 2 Stunden lang bei derselben Temperatur stehen. Man beachte, daß vor dem darauf folgenden Filtrieren das Wasserbad die Temperatur von 15° möglichst genau zeige. Alsdann werde die Masse durch ein trockenes Stück Leinwand von etwa 100 qcm Flächeninhalt abgepreßt und die wieder auf 15° abgekühlte Flüssigkeit durch ein trockenes, 7 cm im Durchmesser haltendes Filter aus schwedischem Filtrierpapier filtriert. Von diesem 15° zeigenden Filtrat bringe man 5 ccm in ein trockenes Reagenzglas und füge allmählich Ammoniak von 10 Proz., welches zuvor ebenfalls auf eine Temperatur von 15° gebracht ist, zu, bis das abgeschiedene Chinin wieder klar gelöst ist. Bei chemisch reinem Chininsulfat beträgt die hierzu erforderliche Ammoniakmenge 3,5 ccm. Gute Handelssorten werden nicht mehr als 4 ccm zur vollständigen Klärung der Mischung erfordern. Die zur Klärung erforderlichen 3,5 oder 4 ccm Ammoniak können auch auf einmal den 5 ccm Chininsulfatlösung zugesetzt werden.

b) Die Prüfungsmethode des Chininsulfats auf fremde Chinabasen von L. Schäfer beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der neutralen Oxalate des Chinins, Cinchonidins, Cinchonins usw. in Wasser: Chininoxalat löst sich bei 15° 1 : 1652, Cinchonidinoxalat 1 : 228, Cinchoninoxalat 1 : 100, Chinidinoxalat 1 : 151, Hydrochininoxalat 1 : 470. Wird daher ein käufliches Chininsulfat durch Kaliumoxalat in Oxalat verwandelt, so wird bei 15° um so mehr in Lösung bleiben, je mehr das zu prüfende Sulfat an Cinchonidin usw. enthält. Natronlauge wird daher in der bei 15° gesättigten, klaren Lösung dieser Oxalate eine um so stärkere Trübung hervorrufen, je mehr dieselbe von den Oxalaten des Cinchonidins usw. enthält, wogegen reines Chinin, infolge der geringen Löslichkeit seines Oxalats, hierbei überhaupt keine Trübung erleidet.

Nach Schäfer wird zu obiger Prüfung 1 g kristallisierten Chininsulfats in ein kleines tariertes Kölbchen gebracht und in 35 ccm destillierten Wassers in der Siedehitze gelöst. Hierauf wird eine Lösung von 0,3 g neutralen Kaliumoxalats: $C^2K^2O^4 + H^2O$, in 5 ccm Wasser zugefügt und der Kolbeninhalt auf 41,3 g durch Zusatz von Wasser gebracht. Alsdann stellt man das Kölbchen, unter zeitweiligem Umschwenken, eine halbe Stunde lang in Wasser von 20°, filtriert nach Verlauf von einer halben Stunde durch ein Bäuschchen Glaswolle oder Asbest und fügt zu 10 ccm des Filtrats einen Tropfen Natronlauge. War das untersuchte Chininsulfat rein, so darf im Verlaufe von einigen Minuten keine Trübung entstehen. 1 Proz. Cinchonidinsulfat kann hierbei kaum erkannt werden, bei $1^1/_2$ Proz. dagegen tritt sofort Trübung, bei größeren Beimengungen tritt ein Niederschlag ein.

Bei der Prüfung anderer Chininsalze ist die Probe in der Weise zu modifizieren, daß man die 1 g kristallisierten Chininsulfats äquivalenten Mengen zur Untersuchung anwendet, also z. B. 0,9 g Chininhydrochlorid, 1,02 g Chininhydrobromid, 0,97 g Chininvalerianat.

c) Die Chininprüfungsmethode von de Vry beruht auf denselben Prinzipien wie die von Schäfer, nur werden hierbei die Sulfate in Chromate übergeführt, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse zeigen wie die Oxalate:

Chininchromat löst sich bei 15° in Wasser 1 : 2400, Chinidinchromat ist leicht löslich, Cinchonidinchromat 1 : 250, Hydrochininchromat 1 : 663.

2 g Chininsulfat oder die äquivalente Menge eines anderen Chininsalzes werden in 90 ccm kochenden Wassers gelöst und der klaren, heißen Lösung 0,55 g reinen Kaliumchromats: K^2CrO^4, zugefügt. Nachdem die Flüssigkeit unter zeitweiligem Umschwenken auf 15° abgekühlt ist, wird das ausgeschiedene Chininchromat auf einem Filter gesammelt und, nachdem die Mutterlauge durch Klopfen möglichst abgetropft ist, mit kleinen Mengen Wasser nachgewaschen, bis das Filtrat wieder 90 ccm beträgt. Zu 10 ccm dieser Flüssigkeit fügt man dann einen Tropfen Natronlauge oder so viel, daß die Mischung gegen Phenolphtaleïnpapier deutlich alkalisch reagiert. Chininsulfat, welches weniger als 1 Proz. Nebenalkaloide enthält, wird hierbei eine klare Flüssigkeit liefern, die sich auch nicht trübt, wenn sie auf etwa 50° erwärmt wird. Ist der Gehalt an Nebenalkaloiden größer als 1 Proz., so soll eine mehr oder minder starke Trübung eintreten.

Bei reinem Chininsulfat wird das direkte Filtrat des gebildeten Chininchromats (ohne Nachwaschen desselben) durch Natronlauge unter obigen Bedingungen nicht getrübt.

Fig. 108.



d) Die von Hesse empfohlene, gegenwärtig jedoch kaum noch im Gebrauch befindliche Prüfungsmethode des Chininsulfats auf Sulfate anderer Chininbasen gründet sich darauf, daß 1. Chininsulfat von Wasser bei 50 bis 60° nur spärlich aufgenommen wird, die anderen Sulfate dagegen reichlich gelöst werden, und 2. daß, wenn die erkaltete Lösung nach dem Übersättigen mit Ammoniak mit einer gewissen Menge Äther ausgeschüttelt wird, welche hinreicht, um das vorhandene Chinin zu lösen, diese Menge nicht ausreicht, um die übrigen, etwa beigemengten Chinabasen in Lösung überzuführen, sobald deren Quantität gewisse Grenzwerte überschreitet. Zur Ausführung dieser Probe werden 0,5 g Chininsulfat in 10 ccm heißen Wassers von 50 bis 60°, welche sich in einem Reagenzglase befinden, eingetragen, die Masse einige Male tüchtig umgeschüttelt und das Glas alsdann zum Erkalten etwa 10 Minuten beiseite gestellt. Nach nochmaligem Umschütteln filtriert man von der Mischung genau 5 ccm durch ein kleines trockenes Filter in ein trockenes, 10 bis 11 mm im Lichten weites Probierrohr und fügt dann genau 1 ccm Äther von 0,7203 spez. Gew. und außerdem noch 5 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 spez. Gew. zu. Das derartig beschickte Probierrohr wird hierauf verkorkt, einige Male sanft geschüttelt und dann auf zwei Stunden der Ruhe überlassen. Nach dieser Zeit darf bei reinem Chininsulfat des Handels die auf der wässerigen Lösung schwimmende Ätherschicht mittels der Lupe keine Kristalle erkennen lassen. Enthält das zu prüfende Chininsulfat mehr als 0,25 Proz. Cinchoninsulfat, 0,5 Proz. Chinidinsulfat und 1 Proz. Cinchonidinsulfat, so scheiden sich in der Ätherschicht Kristalle aus, und zwar sprechen körnige Kristalle für die Anwesenheit von Cinchonidin, konzentrisch gruppierte Nadeln für Cinchonin und Chinidin. Haben sich in der Ätherschicht auch nach 12 Stunden keine Kristalle ausgeschieden, so enthält das geprüfte Chininsulfat weniger als 1 Proz. Cinchonidinsulfat. Zur

Ausführung der Hesseschen Probe bedient man sich vorteilhaft eines sogenannten Chininometers (Fig. 108), welches von *A* bis *B* genau 5 ccm, von *B* bis *C* 1 ccm faßt.

e) Die in früherer Zeit gebräuchliche Liebigsche Chininprobe gestattet nur einen scharfen Nachweis von Cinchonin, wogegen Cinchonidin erst in einer Menge von 10 Proz., Chinidin von 5 Proz. angezeigt werden. Zur Ausführung dieser Probe übergießt man in einem verschließbaren Probierröhrchen 0,2 g des zu prüfenden Chininsulfats mit 5 g Äther von 0,725 bis 0,728 spez. Gew., 10 Tropfen Alkohol von 90 Proz. und 3 bis 4 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), schüttelt die Mischung tüchtig durch und fügt alsdann 20 Tropfen Salmiakgeist von 0,960 spez. Gew. zu. Nach abermaligem starken Schütteln überläßt man den Inhalt des Röhrchens, gut verstopft, der Ruhe. Ist das geprüfte Chininsulfat frei von Cinchoninsulfat, so resultiert eine klare Lösung, anderenfalls scheidet sich das Cinchonin an der Berührungsfläche der wässerigen und ätherischen Schicht als eine weiße, pulverige Schicht aus.

f) Über die von Kubly empfohlenen Prüfungsmethoden des Chininsulfats s. Archiv der Pharmazie 1896, S. 570 und 1897, S. 619.

Saures Chininsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 7\,H^2O$.

Molekulargewicht: 548 (*548,41 O = 16*).

(In 100 Tln., $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 59,12; H^2SO^4: 17,89; H^2O: 22,99.)

Chininum bisulfuricum, Chininbisulfat, Monochininsulfat.

Darstellung. Zur Darstellung des sauren Chininsulfats löse man 10 Tle. neutralen Chininsulfats bei 50 bis 60° in 50 Tln. Wasser unter Zusatz von 7 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und überlasse die Lösung über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur, vor Licht geschützt, zu trocknen.

Eigenschaften. Das saure Chininsulfat bildet farblose, wohlausgebildete, glänzende, durchsichtige, rhombische Prismen von saurer Reaktion und von bitterem Geschmack. Schon zwischen 20 und 30° verlieren die Kristalle infolge oberflächlicher Verwitterung ihre Durchsichtigkeit. Bei der Aufbewahrung über Schwefelsäure verliert das Salz nur 6 Mol. Kristallwasser; das 7. Mol. Wasser entweicht erst bei 100°. Mit 11 Tln. Wasser und mit 32 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. liefert es eine stark blau fluoreszierende Lösung. Wird die wässerige Lösung des Chininbisulfats längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt, so wird allmählich das gelöste Chininsalz unter Braunfärbung in Chinicinsalz (s. S. 1762) übergeführt. Im Röhrchen erhitzt, schmilzt das Chininbisulfat bei 80°, um nach Verdampfung des Wassers wieder fest zu werden und bei 135° dann von neuem zu schmelzen. Bei letzterer Temperatur wird es in das isomere Chinicinbisulfat verwandelt. Löst man jene Schmelze in wenig Wasser und neutralisiert die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich bei genügender Konzentration neutrales Chinicinsulfat in Kristallen aus, welches durch Umkristallisation aus siedendem Chloroform noch weiter gereinigt werden kann. Über 135° erhitzt, färbt sich das Chininbisulfat gelb, dann rot und stößt endlich unter Verkohlung schön rote Dämpfe aus.

Versetzt man die heiße alkoholische Lösung des Chininbisulfats mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten eine Gallerte aus, die zwischen Fließpapier sich allmählich in kleine Prismen der Verbindung

$C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,H^2SO^4 + 5\,H^2O$ verwandelt. Über die Überführung des Chininbisulfats in Herapathit s. S. 1770.

Wird Chininsulfat in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur gelöst, so scheidet sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ammoniak Isochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, in weißen Flocken ab. Die Lösung dieses Isochininsulfats wird durch Seignettesalz nicht gefällt (Hesse). Über die Beziehungen dieses Isochinins zu dem auf S. 1761 beschriebenen ist nichts näheres bekannt.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des sauren Chininsulfats, welches beschränkte arzneiliche Anwendung findet, ergibt sich zunächst durch das Äußere und durch die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol (s. oben). Beim Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Basen usw. — Zunächst bei 50 bis 60°, dann bei 100° getrocknet, verliere es nicht wesentlich mehr als 23 Proz. an Gewicht. Zur Prüfung auf andere Chinabasen neutralisiere man die wässerige Lösung von 2 g des Präparates genau mit Ammoniak, verdunste zur Trockne und prüfe den neutral reagierenden Rückstand nach Kerner oder prüfe das Präparat direkt nach Schäfer oder de Vry (s. S. 1772 u. f.)

Chininhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + 2\,H^2O$.

Molekulargewicht: 396,5 (*396,71 O = 16.*)

(In 100 Tln., $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 81,72; HCl: 9,20; H^2O; 9,08.)

Chininum hydrochloricum, neutrales salzsaures Chinin.

Darstellung. Das Chininhydrochlorid wird entweder durch Neutralisation von Chinin mit Salzsäure oder durch Wechselzersetzung von Chininsulfat mit Chlorbaryum erhalten. Zur Darstellung rührt man reines Chinin mit der 10- bis 12fachen Menge heißen Wassers an, fügt verdünnte Salzsäure bis zur genauen Neutralisation zu und stellt die filtrierte Lösung zur Kristallisation beiseite, oder man löst 100 Tle. neutralen Chininsulfats unter Zusatz von etwas Salzsäure in der 15fachen Menge heißen Wassers, fügt eine heiße Lösung von 27,4 Tln. Chlorbaryum oder so viel von der Lösung letzteren Salzes zu, als hierdurch noch eine Fällung von Baryumsulfat entsteht, und überläßt die heiß filtrierte, baryumfreie Lösung der Kristallisation.

Eigenschaften. Das Chininhydrochlorid bildet lange, weiße, häufig zu Büscheln vereinigte Kristallnadeln, welche bei gewöhnlicher Temperatur luftbeständig sind, bei gelinder Wärme aber verwittern. Bei 100° verliert das Salz seinen gesamten Gehalt an Kristallwasser. Es löst sich bei 15° in 34 Tln. Wasser und in 3 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. zu einer neutral reagierenden, intensiv bitter schmeckenden, nicht fluoreszierenden Flüssigkeit. Bei sehr starker Verdünnung mit Wasser macht sich eine schwache Fluoreszenz derselben bemerkbar, die jedoch auf Zusatz von Salzsäure wieder verschwindet. Bei Siedehitze wird von Wasser das gleiche Gewicht Chininhydrochlorid gelöst; auch in Chloroform ist das Salz, besonders im entwässerten Zustande, leicht löslich. Wird die kalt gesättigte wässerige Lösung des Chininhydrochlorids längere Zeit bei 0° aufbewahrt, so scheiden sich allmählich oktaedrische Kristalle: $C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl + 1\frac{1}{2}H^2O$, aus (Hesse). Am Licht erleidet das Chininhydrochlorid leicht eine Braunfärbung. Mit Platinchlorid verbindet sich das Chininhydrochlorid zu einer dunkelgelben, kristallinischen, in Wasser schwer löslichen Doppelverbindung: $C^{20}H^{24}N^2O^2, 2\,HCl + PtCl^4 + H^2O$. Quecksilberchlorid scheidet aus der

salzsäurehaltigen alkoholischen Lösung des Chininhydrochlorids die körnig-kristallinische Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl + $HgCl^2$ aus, welche in Wasser, Alkohol und Äther schwer löslich ist. Chlorzink bildet unter den gleichen Bedingungen die schwer lösliche, in Nadeln kristallisierende Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl + $ZnCl^2$ + 2 H^2O. Leitet man gasförmigen Chlorwasserstoff über Chinin, so resultiert ein saures, in Wasser leicht lösliches Hydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl. Dieses saure Chininhydrochlorid, *Chininum bihydrochloricum*, entsteht auch, wenn die Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure bei gelinder Wärme verdunstet wird. Es scheidet sich dasselbe hierbei als weiße, konzentrische Nadeln oder als gelatinöse Masse ab, die sich jedoch bei mäßiger Wärme in feine Nadeln verwandelt. Im zerriebenen Zustande reflektiert es das Sonnenlicht mit blauer Farbe. Zur Darstellung des sauren Chininhydrochlorids, welches bisweilen arzneilich angewendet wird, löst man 11 Tle. neutralen Chininhydrochlorids in 4 Tln. Salzsäure von 25 Proz. und 20 Tln. Wasser und verdampft diese Lösung bei etwa 60° zur Trockne.

Anwendung. Das Chininhydrochlorid wird von den Chininsalzen nach dem Chininsulfat arzneilich am meisten angewendet.

Prüfung. Die Reinheit des Chininhydrochlorids ergibt sich zunächst durch die weiße Farbe, die vollständige Löslichkeit in Wasser und in Alkohol, sowie die gänzliche Verbrennlichkeit beim Erhitzen auf dem Platinblech. Bei 100° verliere es nicht mehr als 9 Proz. an Gewicht. Die wässerige Lösung (1 : 50) werde durch Chlorbaryum nur sehr wenig, durch verdünnte Schwefelsäure aber gar nicht getrübt: Baryumchlorid —. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen bringe man 2 g Chininhydrochlorid in einen erwärmten Mörser, löse es in 20 ccm Wasser von 60°, füge 1 g unverwitterten, zerriebenen Natriumsulfats zu und arbeite den entstehenden Kristallbrei mit dem Pistill tüchtig durch. Nach dem Erkalten stelle man den Mörser in Wasser von 15°, presse, nachdem die Mischung eine halbe Stunde lang eine Temperatur von 15° zeigte, dieselbe durch ein trockenes Stück Leinwand von etwa 100 qcm Flächeninhalt, filtriere die abgepreßte Flüssigkeit durch ein trockenes, 7 cm im Durchmesser haltendes, aus schwedischem Filtrierpapier gefertigtes Filter in ein trockenes Reagenzglas und prüfe 5 ccm des 15° zeigenden Filtrats nach Kerner (s. S. 1772). 1 g Chininhydrochlorid löse sich in 10 g einer Mischung aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. absoluten Alkohols bei 40 bis 50° vollständig auf und bleibe diese Lösung auch beim Erkalten klar. 0,05 g Chininhydrochlorid löse sich in 1 ccm reiner Schwefelsäure farblos oder höchstens mit blaßgelblicher Farbe. In 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. löse sich 0,05 g Chininhydrochlorid ohne Färbung.

Das Chininhydrochlorid hat wiederholt Veranlassung zu Verwechselungen mit Morphinhydrochlorid gegeben. Die Anwesenheit von Morphin würde sich durch die Rotfärbung ergeben, welche beim Durchfeuchten des Salzes mit Salpetersäure eintreten würde. Auch das Verhalten des Salzes gegen Froehdesches Reagens, gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure usw. (s. S. 1704) kann zum Nachweis des Morphins dienen.

Chininhydrochlorid-sulfat: 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HCl, H^2SO^4 + 3 H^2O, bildet feine, in Wasser sehr leicht lösliche Nadeln. Zur Darstellung desselben löst man 30 Tle. Chininsulfat in 24,9 ccm Salzsäure von 1,05 spez. Gew. und stellt diese Lösung in den Exsikkator. Das Salz scheidet sich zunächst gelatinös aus, geht jedoch bald in kristallinische Form über (Grimaux).

Basicin ist ein Gemisch aus 1 Tl. Coffeïn und 2 Tln. Chininhydrochlorid; Chinin-Urethan ein Gemisch aus 1 Tl. Urethan und 2 Tln. Chininhydrochlorid.

Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HBr + H^2O, wird bereitet entweder durch Neutralisation von Chinin mit Bromwasserstoffsäure, entsprechend der Darstellung des Chininhydrochlorids (s. S. 1775), oder durch Eindampfen eines Gemisches von 100 Tln. Chininsulfat, 27 Tln. Bromkalium und 100 Tln. Wasser, Digerieren des Rückstandes mit der drei- bis vierfachen Menge starken Alkohols und freiwilliges Verdunstenlassen der heiß filtrierten Lösung. Das Chininhydrobromid bildet farblose, glänzende, strahlig gruppierte Nadeln, die leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Wasser (1 : 55) löslich sind. Durch Lösen dieses neutralen Hydrobromids oder von Chinin in überschüssiger Bromwasserstoffsäure wird ein saures Chininhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HBr + 3 H^2O, gebildet, welches sich in weißen, glänzenden, in Wasser und Alkohol leicht löslichen Kristallen abscheidet.

Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, durch genaue Neutralisation von Chinin mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Versetzen einer heißen Lösung von Chininhydrochlorid mit Jodkalium darstellbar, bildet gewöhnlich eine harzartige, in kaltem Wasser kaum, in Alkohol und in Äther leicht lösliche Masse. Zuweilen kristallisiert es auch in hellgelben Nadeln. Durch Auflösen von Chinin in überschüssiger Jodwasserstoffsäure und Verdunsten der Lösung über Ätzkalk resultiert saures Chininhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 HJ + 5 H^2O, welches in goldgelben Blättchen kristallisiert. Über die Verbindung $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 3 HJ s. S. 1760. Der durch Jod-Jodkalium in Chininsalzlösungen hervorgerufene kermesbraune Niederschlag entspricht nach der Umkristallisation aus Alkohol der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2J$, HJ. Durch überschüssige Jodtinktur wird letztere Verbindung in alkoholischer Lösung in das in rotbraunen Säulen kristallisierende Jodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2J^4$, HJ, verwandelt.

Chininhydrofluorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HF, bildet zerfließliche, in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Chininchlorat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HClO^3$ + 2 H^2O, durch Wechselwirkung von Baryumchlorat und Chininsulfat erhalten, bildet fadenförmige, aus Alkohol leicht zu erhaltende Kristalle.

Chininnitrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HNO^3 + H^2O, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten seiner wässerigen Lösung in großen, durchsichtigen Prismen ab, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Chininhypophosphit: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^2, wird bereitet durch Vermischen einer Lösung von 10 Tln. Chininsulfat in 100 Tln. heißen Alkohols mit einer Lösung von 2 Tln. Calciumhypophosphit in 20 Tln. Wasser, Filtrieren der geklärten heißen Flüssigkeit und Eindampfen des Filtrats bei mäßiger Wärme zur Kristallisation. Das Salz bildet eine lockere, weiße, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die leicht in Alkohol, weniger leicht in Wasser (1 : 60) löslich ist.

Chininphosphat: 2 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^3PO^4 + 8 H^2O, durch Wechselwirkung von Chininhydrochlorid (10 Tln.) mit Natriumphosphat (4,6 Tln.) und Umkristallisieren des entstehenden Niederschlages aus kochendem Wasser darstellbar, kristallisiert in langen, weißen, bei 10^0 in 657 Tln. Wasser löslichen Nadeln. Durch Neutralisation von heißer verdünnter Phosphorsäure mit gepulvertem Chinin resultieren beim Erkalten der Lösung feine Nadeln eines Phosphats der Formel 3 $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 H^3PO^4, die bald mit 5 H^2O, bald mit 12 H^2O kristallisieren.

Chininhydrochlorid-phosphat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HCl, 2 H^3PO^4 + 3 H^2O, *Chininum hydrochlorico-phosphoricum*, soll sich allmählich aus einer Lösung von 35 g Chininhydrochlorid in einer schwach erwärmten Mischung von 70 g Phosphorsäure von 25 Proz. und 9 g Salzsäure von 12,5 Proz. in Kristallen

ausscheiden, die in 2 Tln. Wasser mit saurer Reaktion löslich sind (Jodkiewicz). Unter ähnlichen Bedingungen erhielt Grimaux die Verbindung $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,HCl$, $H^3PO^4 + 9\,H^2O$.

Chininglycerinphosphat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, C^3H^5(OH)^2O.PO^3H^2 + 4\,H^2O$, wird durch Sättigung von Glycerinphosphorsäure (s. S. 651) mit Chinin oder durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von glycerinphosphorsaurem Calcium und Chininhydrochlorid in wässeriger Lösung erhalten. Feine, weiße Nadeln, schwer löslich in Wasser (1 : 200), leicht löslich in heißem Alkohol (Moncour).

Chininarsenit: $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^3AsO^3 + 4\,H^2O$, kann nicht durch Sättigung von arseniger Säure mit Chinin dargestellt werden. Dasselbe wird dagegen erhalten durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von Silberarsenit und Chininhydrochlorid bei Gegenwart von 70 proz. Alkohol. Diese Mischung ist behufs möglichst vollständiger Umsetzung längere Zeit am Rückflußkühler zu erhitzen. Beim freiwilligen Verdunsten der hierbei erzielten Lösung scheidet sich das Salz in langen, seidenglänzenden, konzentrisch gruppierten Nadeln aus, welche schwer in kaltem und auch in heißem Wasser (1 : 150), leicht in Alkohol, Chloroform und Äther löslich sind (J. Klein). Das *Chininum arsenicosum* des Handels ist häufig nur ein Gemenge von Arsenigsäureanhydrid und Chinin.

Chininarsenat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^3AsO^4 + 8\,H^2O$, entsprechend dem Phosphat dargestellt, kristallisiert in langen, weißen Prismen, die sich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser lösen.

Chininborat scheidet sich aus einer Lösung von Chinin in nicht überschüssiger, wässeriger Borsäurelösung in Kristallkörnern ab.

Chinincarbonat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2CO^3, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Chinin in Wasser fein suspendiert und Kohlensäureanhydrid bis zur vollständigen Lösung in die Mischung einleitet. Aus letzterer, alkalisch reagierenden Lösung scheidet sich allmählich das Chinincarbonat in nadelförmigen, alkalisch reagierenden, in Alkohol leicht löslichen, wenig beständigen Kristallen aus. Beim Fällen von Chininsalzlösungen mit Alkalicarbonat scheidet sich nur reines Chinin ab.

Chininchromat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2CrO^4 + 2\,H^2O$, durch Fällen einer Chininsalzlösung mit Kaliumchromat und Umkristallisieren des Niederschlages aus heißem verdünnten Alkohol darstellbar, bildet gelbe, glänzende Nadeln, die sich in 2400 Tln. kalten und 160 Tln. siedenden Wassers lösen. Saures Chininchromat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2CrO^4 + 8\,H^2O$, soll beim Fällen einer Lösung von 8 Tln. Chininsulfat in 600 Tln. schwefelsäurehaltigen Wassers von 60^0 mit 1,4 Tln. Kaliumdichromat in orangegelben Nadeln resultieren (André).

Chininformiat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, CH^2O^2, **Chinoform,** kristallisiert in kleinen, in Wasser 1 : 20 löslichen Nadeln. Schmelzp. 132^0.

Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^4O^2$, durch Neutralisation von heißer verdünnter Essigsäure mit Chinin oder durch Fällung von Chininsulfatlösung mit Natriumacetat und Umkristallisieren des entstandenen Niederschlages aus kochendem Wasser darstellbar, bildet lange, seidenglänzende, bei 100^0 Essigsäure verlierende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol löslich sind. Saures Chininacetat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^2H^4O^2 + 3\,H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Chinin in überschüssiger Essigsäure in langen, glänzenden Nadeln aus.

Chininvalerianat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^5H^{10}O^2$.

Molekulargewicht: 426 (*426,29 O = 16*).

(In 100 Teilen, $C^{20}H^{24}N^2O^2$: 76,05; $C^5H^{10}O^2$: 23,95.)

Chininum valerianicum, Chininisovalerianat.

Darstellung. Zur Gewinnung des Chininvalerianats neutralisiert man eine wässerige Lösung reiner, offizineller Valeriansäure mit einer alkoholischen Lösung von Chinin (1 : 20) und überläßt die klare Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure. Die allmählich sich ausscheidenden Kristalle sind zu sammeln und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen.

Eigenschaften. Das Chininvalerianat bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach nach Baldriansäure riechende, tafelförmige Kristalle, welche bei 15^0 sich in 80 bis 90 Tln. Wasser und in 5 Tln. Alkohol lösen. Gegen 80^0 schmilzt es zu einer harzartigen Masse, die bei 100^0 bereits einen Teil ihres Valeriansäuregehalts verliert. Beim raschen Verdunsten seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet sich das Salz meist in öligen Tropfen aus. Die Valeriansäuren (Isopropylessigsäuren) verschiedenen Ursprungs liefern identische Chininvalerianate.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit dieses in beschränktem Maße arzneilich angewendeten Salzes ergibt sich durch das Äußere, die vollständige Löslichkeit in Alkohol und die Abwesenheit von Sulfaten und Hydrochloriden. Zur Prüfung auf fremde Chinabasen verfahre man wie beim Chininhydrochlorid.

Antipyrin-Chininvalerianat wird durch Lösen gleicher Teile Antipyrin und Chininvalerianat in Alkohol und Verdunsten dieser Lösung bei mäßiger Wärme als ein weißes, kristallinisches Pulver gewonnen.

Neutrales Chininoxalat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + 6\,H^2O$, durch Wechselwirkung von Chininsulfat- und Kaliumoxalatlösung darstellbar (siehe S. 1772), bildet lange, leicht verwitternde Prismen, die sich nach Hesse bei 10^0 in 898 Tln., nach Shimoyama bei 15^0 in 1652 Tln. Wasser lösen. Saures Chininoxalat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^2O^4 + H^2O$, durch Lösen des neutralen Oxalats in einer berechneten Menge Oxalsäurelösung darstellbar, bildet kleine, farblose, in Wasser ziemlich leicht lösliche Prismen.

Chininsuccinat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^4 + 8\,H^2O$, durch direkte Neutralisation darstellbar, kristallisiert in langen, weißen, in kaltem Wasser schwer (bei 10^0 1 : 910), in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslichen Prismen.

Chininlactat bildet farblose, seidenglänzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Das *Chininum ferro-lacticum* ist in einer ähnlichen Weise zu bereiten, wie das *Chininum ferro-citricum*.

Chinintartrat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + 2\,H^2O$, scheidet sich als ein weißer, kristallinischer, in Wasser schwer löslicher Niederschlag ab, wenn man Chininsulfatlösung mit neutralem Kaliumtartrat zusammenbringt. Beim freiwilligen Verdunsten einer alkoholischen Lösung gleicher Moleküle Chinin und Weinsäure scheidet sich saures Chinintartrat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^4H^6O^6 + H^2O$, in leicht löslichen Kristallen aus.

Chinincitrat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7 + 7\,H^2O$, wird entweder durch Sättigung von Chininhydrat (75 Tln.) mit Citronensäure (21 Tln.) in kochender Lösung (1 : 60), oder durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid mit Natriumcitrat, dessen Lösung mit Citronensäure angesäuert ist, erhalten. Das aus kochendem Wasser umkristallisierte Salz bildet kleine, weiße, in Wasser schwer lösliche (bei 12^0 1 : 806, bei 100^0 1 : 45) Prismen. Löst man

112*

dasselbe in kochendem Wasser, dem etwas mehr als ein Äquivalent freier Citronensäure zugesetzt ist, so scheiden sich beim Abkühlen schwer lösliche (bei 17° 1 : 638, bei 100° 1 : 40) Prismen des Salzes $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^6H^8O^7$ aus. Durch Kochen genau berechneter Mengen von Chinin und Citronensäure mit der 60fachen Menge Wasser läßt sich auch die Verbindung $3\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^6H^8O^7$ darstellen, welche ebenfalls in Wasser schwer löslich (bei 17° 1 : 882, bei 100° 1 : 42) ist.

Eisenchinincitrat.

Chininum ferro-citricum.

Darstellung. 3 Tle. Eisenpulver werden mit einer Lösung von 6,5 Tln. Citronensäure in 500 Tln. Wasser 48 Stunden lang unter öfterem Umschwenken im Wasserbade digeriert (s. unten) und wird alsdann das gebildete Eisencitrat nach dem Filtrieren bei mäßiger Wärme zur Konsistenz eines dünnen Sirups eingedampft. Nach dem Erkalten füge man letzterem 1 Tl. frisch gefällten Chinins (aus 1,3 g Sulfat darzustellen, s. S. 1757) zu, streiche, nachdem sich dasselbe vollständig gelöst hat, die Flüssigkeit auf Glas- oder Porzellanplatten und trockne das Präparat bei mäßiger Wärme (40 bis 50°) vollständig aus (*Pharm. germ. Ed. II.*).

Eigenschaften. Das nach vorstehenden Angaben dargestellte Präparat bildet glänzende, durchscheinende, rotbraune Blättchen von eisenartigem und zugleich bitterem Geschmack. In Wasser löst es sich in jedem Mengenverhältnis allmählich auf; in Alkohol ist es wenig löslich. Seiner Zusammensetzung nach ist das Eisenchinincitrat als ein basisches Citrat des Eisenoxyduloxyds und des Chinins mit einem Gehalt von etwa 10 Proz. Chinin und etwa 21 Proz. Eisen zu betrachten. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung des Präparates gibt daher sowohl mit Ferro-, als auch mit Ferricyankalium eine blaue Fällung.

Durch Auflösen von Eisen in Citronensäurelösung wird zunächst schwer lösliches Eisenoxydulcitrat gebildet, welches erst, nachdem die Entwickelung von Wasserstoff beendet ist, durch Sauerstoffaufnahme in leicht lösliches Eisenoxyduloxydcitrat übergeht. Um die Bildung letzterer Verbindung zu beschleunigen, löse man das Eisen in der Citronensäure in einem offenen Gefäß (Porzellanschale) auf und digeriere nach beendeter Wasserstoffentwickelung die Mischung unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die Flüssigkeit eine rotbraune Farbe angenommen hat.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Eisenchinincitrats ergibt sich zunächst durch die Farbe und die vollkommene, wenn auch langsame Löslichkeit in jeder Menge Wasser. Zur Bestimmung des Chiningehalts löse man 1 g des zuvor bei 100° getrockneten Präparates in 3 bis 4 ccm Wasser, mache die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttele sie alsdann viermal mit je 10 ccm Äther, unter Vermeidung starken Schüttelns, aus. Nach dem Verdunsten der von der wässerigen Flüssigkeit mittels eines Scheidetrichters abgehobenen, durch ein kleines, mit Äther befeuchtetes Filter filtrierten Ätherschicht in einem kleinen, leichten Becherglas oder Kölbchen und Trocknen des Verdunstungsrückstandes bei 100° liefere das Präparat sehr annähernd 0,1 g Chinin, welches sich bei näherer Prüfung als frei von fremden Chininbasen erweise. Zu letzterem Zweck werde das aus einer größeren Menge des Präparats in obiger Weise abgeschiedene Chinin in alkoholischer Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, die Flüssigkeit verdampft und der Rückstand nach Kerner und Weller (siehe S. 1772) geprüft.

Der Gehalt an Fe^2O^3 des Eisenchinincitrats betrage annähernd 30 Proz. 1 g des Präparats liefere daher nach dem Durchfeuchten mit Salpetersäure, Eintrocknen und darauf folgendem Glühen etwa 0,3 g Fe^2O^3. Letzteres gebe an heißes Wasser nichts ab und bläue rotes Lackmuspapier nicht (Alkalisalz). Bei 100^0 getrocknet, verliere das Eisenchinincitrat höchstens 10 Proz. an Gewicht.

Das *Chininum ferro-citricum* werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Äthylschwefelsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^5 . HSO^4$, bereitet durch Wechselwirkung von äthylschwefelsaurem Baryum (38,5 Tln.) und saurem schwefelsaurem Chinin (100 Tln.) in alkoholischer Lösung und Verdunsten des Filtrats bei mäßiger Wärme, bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser und in Alkohol leicht lösliches Pulver.

Ferrocyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^4Fe(CN)^6 + 3H^2O$, erhält man als einen orangegelben, in Alkohol schwer löslichen, kristallinischen Niederschlag, wenn alkoholische Lösungen von Chinin und von Ferrocyanwasserstoffsäure miteinander gemischt werden (Dollfuß). Aus stark salzsaurer Lösung von Chininhydrochlorid wird durch konzentrierte Ferrocyankaliumlösung ein grünlicher, amorpher Niederschlag: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^4Fe(CN)^6$, abgeschieden (Beckurts).

Ferricyanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^3Fe(CN)^6 + 1^1/_2 H^2O$, scheidet sich in goldgelben Blättchen ab beim Vermischen konzentrierter Lösungen von Ferricyankalium und Chininhydrochlorid (Dollfuß). Es ist in Wasser ziemlich leicht löslich; seine wässerige Lösung erleidet jedoch beim Eindampfen eine Zersetzung.

Rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $CNSH + H^2O$, durch Wechselwirkung von Rhodankalium und Chininhydrochlorid in heißer, wässeriger Lösung darstellbar, bildet farblose Prismen, die sich bei 20^0 in 562 Tln. Wasser lösen. Saures rhodanwasserstoffsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, 2 CNSH, wird ähnlich wie das neutrale Salz, jedoch in saurer, mit verdünnter Schwefelsäure versetzter Lösung erhalten. Gelbe Nadeln oder Prismen.

Harnsaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^5H^4N^4O^3$, wird beim Kochen von 1 Tl. Chinin mit $1^1/_2$ Tln. Harnsäure und 50 Tln. Wasser als ein weißes, kristallinisches Pulver erhalten, welches schwer in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in kochendem löslich ist (Andreae).

Chininhydrochlorid-Urethan wird ein in Wasser leicht lösliches Gemisch aus 2 Tln. Chininhydrochlorid und 1 Tl. Urethan genannt.

Chininhydrochlorid-Harnstoff: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + CO(NH^2)^2$, $HCl + 5H^2O$ (*Chininum hydrochloricum carbamidatum*), wird erhalten, wenn man in die mäßig erwärmte Lösung von 396,5 g Chininhydrochlorid in 250 Tln. Salzsäure von 1,07 spez. Gew. 60 Tle. Harnstoff einträgt und die klare Flüssigkeit 24 Stunden lang an einen kühlen Ort stellt. Die sich ausscheidenden Kristalle sind zu sammeln, mit wenig kaltem Wasser zu waschen und bei gewöhnlicher Temperatur zu trocknen. Die Mutterlauge liefert nach vorsichtigem Eindampfen eine weitere Kristallisation. Dieses Doppelsalz von Chinin- und Harnstoffhydrochlorid bildet farblose, vierseitige Prismen, die sich in der gleichen Menge Wasser lösen. Auch in Alkohol ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 70 bis 75^0. Das Salz enthält etwa 60 Proz. Chinin (Drygin).

Chininbenzoat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^2$, durch Neutralisation von Benzoesäure mit Chinin in alkoholischer Lösung oder durch Wechselwirkung von

Chininhydrochlorid- und Natriumbenzoatlösung dargestellt, kristallisiert in kleinen, weißen Prismen, die sich bei 10^0 in 373 Tln. Wasser lösen.

Chininsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^6O^3 + H^2O$, wird durch Wechselzersetzung von Chininhydrochlorid (10 Tln.) und Natriumsalicylat (4,4 Tln.) als ein käsiger Niederschlag erhalten, der nach dem Abfiltrieren, Abpressen und Auswaschen mit wenig Wasser durch Umkristallisation aus Alkohol in konzentrisch gruppierte Prismen verwandelt werden kann. Das Salz löst sich bei 16^0 in 225 Tln. Wasser, 20 Tln. Alkohol von 90 Proz. und 120 Tln. Äther. Dieselbe Verbindung wird gebildet, wenn eine alkoholische Chininlösung mit einer alkoholischen Lösung von Salicylsäure gesättigt und der Alkohol langsam verdunstet wird.

Chininacetylsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^5(C^2H^3O)O^3$, **Aspirin-Chinin, Xaxagnin,** durch Zusammenbringen von Chinin und Acetyl-Salicylsäure in ätherischer Lösung darstellbar, bildet ein weißes, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches sich schwer in Wasser (3 : 1000) löst. Es schmilzt bei 157^0.

Chinindibromsalicylat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^7H^4Br^2O^3$, **Bromochinol,** bildet gelbliche, bei 197 bis 198^0 schmelzende Kristalle, welche in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

Novaspirin-Chinin[1]) ist ein weißes, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser fast unlöslich ist. Schmelzp. gegen 95^0.

Chinintannat.

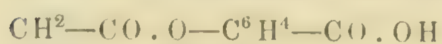
Chininum tannicum, gerbsaures Chinin.

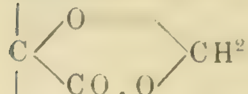
Die Lösungen des Chinins und der Chininsalze werden durch wässerige Gerbsäurelösung noch in sehr starker Verdünnung gefällt. Je nach den Mengenverhältnissen, welche hierbei zur Anwendung gelangen, ist die Zusammensetzung der entstehenden Niederschläge eine sehr wechselnde. Treten Chininsulfat und Gerbsäure in wässeriger Lösung zu gleichen Molekülen in Wechselwirkung, so verbleibt ein Teil des Chinins in Lösung; wird die Gerbsäuremenge vermehrt, so resultieren tanninreichere Niederschläge, jedoch nicht im Verhältnis mit der mehr angewendeten Gerbsäure. Bei Anwendung von neutralem Chininsulfat ist die Fällung des Chinins eine vollständige, wenn auf 1 Mol. dieses Salzes etwas mehr als 3 Mol. Gerbsäure angewendet werden. Die Chinintannate haben um so weniger bitteren Geschmack, je reicher sie an Gerbsäure sind und umgekehrt. Zur Erzielung eines gleichmäßigen Präparates ist es erforderlich, stets die gleichen Mengen von Gerbsäure und Chinin, und zwar immer unter denselben Bedingungen, zur Anwendung zu bringen.

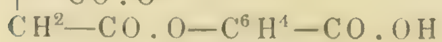
Darstellung. Behufs Gewinnung des geschmacklosen Chinintannats (Rosznyay) der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* löse man 40 g Chininsulfat in 1200 g Wasser mit Hilfe von möglichst wenig verdünnter Schwefelsäure auf,

---

[1]) **Novaspirin** wird der Disalicylsäureäther der Anhydromethylencitronensäure (s. S. 628) bezeichnet. Das durch Einwirkung von PCl^5 auf diese Säure erhaltene Chlorid wird mit Salicylsäure, bei Gegenwart von Dimethylanilin, in Benzollösung zusammengebracht. Das Novaspirin ist ein weißes, bei 151 bis 152^0 schmelzendes, kristallinisches Pulver, welches fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol ist (Bayer & Co).







Novaspirin.

füge dieser Lösung tropfenweise eine Auflösung von 80 g Tannin in 560 g Wasser und hierauf eine Lösung von 20 g Tannin in 320 g Wasser und 20 g Salmiakgeist von 10 Proz. unter Umrühren zu. Der hierdurch gebildete Niederschlag werde hierauf nach 12 stündigem Stehen gesammelt, mit 400 g Wasser ausgewaschen, gepreßt und alsdann mit 200 g Wasser so lange erwärmt, bis eine durchscheinende, gelbliche, harzartige Masse entstanden ist. Letztere werde zunächst bei 30 bis 40^0 und schließlich bei 100^0 an einem dunkeln Ort getrocknet.

Das Präparat werde gut verschlossen und vor Licht geschützt aufbewahrt.

Eigenschaften. Das nach obiger Vorschrift dargestellte Chinintannat ist ein gelblichweißes, amorphes, geruchloses Pulver von kaum bitterem und adstringierendem Geschmack. In Wasser und in verdünnten Säuren ist es namentlich in getrocknetem Zustande nur wenig löslich, etwas reichlicher in Alkohol. Das Salz enthält 30 bis 32 Proz. Chinin. Eine Verbindung der Formel $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2\,C^{14}H^{10}O^9$, würde 33,4 Proz. Chinin enthalten.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Präparates ergibt sich zunächst durch das Äußere (s. oben), den sehr schwach bitteren Geschmack und die möglichst vollständige Abwesenheit von Chlor und Schwefelsäure (Prüfung eines mit salpetersäurehaltigem Wasser [1 : 50] bereiteten Auszuges). Beim Verbrennen von 0,2 g Chinintannat verbleibe kein wägbarer Rückstand. Zur Bestimmung des Chiningehaltes suspendiere man 1 g des zuvor bei 100^0 getrockneten Chinintannats in 4 ccm Wasser, mache die Mischung mit Natronlauge stark alkalisch und schüttele dieselbe viermal mit je 10 ccm Äther aus. Das beim Verdunsten dieser durch ein kleines, mit Äther befeuchtetes Filter filtrierten Auszüge zurückbleibende Alkaloid ist nach dem Trocknen bei 100^0 zu wägen (vgl. *Chininum ferro-citricum*); es betrage wenigstens 0,3 g. Um diesen oder den aus einer größeren Menge des Präparates in derselben Weise gewonnenen Rückstand auf fremde Chinabasen zu prüfen, neutralisiere man dessen alkoholische Lösung genau mit verdünnter Schwefelsäure, verdunste zur Trockne und prüfe das restierende Sulfat nach dem Verfahren von Kerner und Weller (s. S. 1772). Bei 100^0 verliere das Chinintannat nicht mehr als 10 Proz. an Gewicht.

Chinasaures Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^7H^{12}O^6 + 2\,H^2O$, durch Sättigung einer alkoholischen Chininlösung mit Chinasäure erhalten, kristallisiert in feinen, weißen Nadeln, die bei 11^0 sich in 3,5 Tln. Wasser und in 8,9 Tln. Alkohol lösen.

Phenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, C^6H^6O, durch Lösen einer äquivalenten Menge Phenol in einer heißen alkoholischen Chininlösung darstellbar, scheidet sich sowohl aus Alkohol, als auch aus Wasser in zarten, nadelförmigen Kristallen aus, die bei 130^0 noch keine Zersetzung erleiden. Das Phenol-Chinin löst sich bei 16^0 in 400 Tln. Wasser und bei 13^0 in 80 Tln. Alkohol von 90 Proz. Bringt man in die heiße, wässerige Lösung des neutralen Chininsulfats eine äquivalente Menge Phenol, so scheiden sich beim Erkalten der Lösung weiße, glänzende, prismatische Kristalle von Phenol-Chininsulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2$, H^2SO^4, $C^6H^6O + H^2O$, aus. Die gleiche Verbindung wird beim Auflösen von Chininsulfat in alkoholischer Carbolsäurelösung erhalten. Bei 15^0 löst sich das Salz in 680 Tln. Wasser und in 74 Tln. Alkohol von 80 Proz. Bei 100^0 verliert es 2 Mol. Wasser, jedoch kein Phenol. Mischt man zur heißen, wässerigen Lösung des neutralen, salzsauren Chinins Phenollösung zu, so scheidet sich beim Erkalten Phenol-Chininhydrochlorid: $2\,(C^{20}H^{24}N^2O^2, HCl)C^6H^6O + 2\,H^2O$, in weißen Prismen ab.

Wird in Chininbisulfatlösung eine äquivalente Menge Phenol gelöst, so scheidet sich zunächst eine ölige Masse aus, über der sich allmählich weiße

Nadeln von Phenol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O + 2H^2O$, bilden. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser geht letztere Verbindung in Phenol-Chininsulfat über.

In entsprechender Weise lassen sich darstellen: Resorcin-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ (weiße, warzenförmige Kristalle); Resorcin-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + \frac{1}{2}H^2O$ (farblose Nadeln); Hydrochinon-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (gelbe Nadeln); Hydrochinon-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2$ (farblose Nadeln); Brenzcatechin-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^2 + H^2O$ (farblose Nadeln); Pyrogallol-Chininbisulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^3 + H^2O$ (goldglänzende, derbe Prismen); Pyrogallol-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^6H^6O^3 + H^2O$ (gelbe Prismen); Orcin-Chininsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + C^7H^8O^2 + H^2O$ (farblose Nadeln). Thymol und Eugenol geben derartige Verbindungen nicht, wogegen sich von obigen Phenolen auch Verbindungen darstellen lassen, die dem Phenol-Chininhydrochlorid entsprechen (Hesse).

Phenolsulfosaures Chinin, durch Wechselwirkung äquivalenter Mengen von phenolsulfosaurem Baryum (s. S. 1089) und Chininsulfat darstellbar, ist eine gelblichweiße, harzartige, spröde, in der Wärme erweichende Masse, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Guajacolsulfosaures Chinin, **Sulfoguajacin, Guajaquin,** bildet kleine, gelbe, in Wasser und in Alkohol lösliche Schuppen.

Chininpikrat scheidet sich als ein gelber, kristallinischer, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag aus beim Vermischen von wässeriger Pikrinsäure- und Chininsalzlösung. In Alkohol ist es leicht löslich; beim freiwilligen Verdunsten scheidet es sich daraus in gelben Nadeln ab.

Anethol-Chinin: $2C^{20}H^{24}N^2O^2, C^{10}H^{12}O + 2H^2O$, *Chininum anisatum*, scheidet sich beim Erkalten einer heißen, alkoholischen Lösung von 5 Tln. Chinin und 1 Tl. Anisöl in glasglänzenden, vierseitigen, rhombischen Doppelpyramiden ab. Die Verbindung riecht kaum nach Anisöl. In Wasser ist sie nur sehr wenig löslich, auch kalter Alkohol löst nur geringe Mengen davon auf; in siedendem Alkohol und in Äther ist sie leicht löslich. Salzsäure löst das Anethol-Chinin unter Abscheidung von Anethol.

Dibromguajacol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^6H^2Br^2(O.CH^3)OH$, **Guajacinol,** entsprechend dem Anethol-Chinin dargestellt, bildet gelbe, klinorhombische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Kristalle.

Eugenol-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^{10}H^{12}O^2$ (nelkensaures Chinin), durch Lösen von Chinin und Nelkenöl in siedendem Alkohol darstellbar, bildet lange seidenglänzende Nadeln, die wenig in Wasser und in kaltem Alkohol, aber leicht in Äther löslich sind. Von Ammoniak und Kalilauge wird es nicht zersetzt.

Chloral-Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2, C^2HCl^3O$, ist eine amorphe, in Alkohol schwer lösliche Masse, die durch verdünnte Säuren in ihre Komponenten zerlegt wird. Zur Darstellung wird die Lösung von 324 Tln. wasserfreien Chinins in Chloroform mit absolutem Äther und dann mit 147,5 Tln. wasserfreien Chlorals versetzt. Man erwärmt alsdann und wäscht die ausgeschiedene Verbindung mit Äther (Mazzara).

Chinin-Carbonylchlorid: $Cl.CO.C^{20}H^{23}N^2O^2$, durch Einwirkung von $COCl^2$ auf Chinin darstellbar, soll frei von bitterem Geschmack sein. Farblose, bei 187° schmelzende Nadeln.

Chininkohlensäurephenetidid: $CO<\begin{smallmatrix}NH.C^6H^4.OC^2H^5\\O.C^{20}H^{23}N^2O\end{smallmatrix}$, **Chinaphenin,** kann durch Einwirkung von Chinin-Carbonylchlorid auf Phenetidin (s. S. 1082) erhalten werden. Weißes, geschmackloses, schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und verdünnten Säuren lösliches Pulver.

Chinincarbonsäureäther: $CO<\begin{smallmatrix}O.C^2H^5\\O.C^{20}H^{23}N^2O\end{smallmatrix}$, **Euchinin,** wird durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Chinin erhalten. Zarte, weiße, bei 95⁰ schmelzende Nadeln von kaum bitterem Geschmack, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther. Das gerbsaure Euchinin, Euchinintannat, soll ganz geschmacklos sein (Zimmer & Co.). Euchininsalicylat schmilzt bei 195⁰.

Dichininkohlensäureäther: $CO<\begin{smallmatrix}O.C^{20}H^{23}N^2O\\O.C^{20}H^{23}N^2O\end{smallmatrix}$, **Aristochin,** entsteht, unter Abspaltung von Phenol, beim Erhitzen von Phenylcarbonat (s. S. 1078) mit Chinin. Weißes, kristallinisches, geschmackloses, bei 189⁰ schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol ist. Enthält 96 Proz. Chinin.

Phosphorylchinin: $PO(C^{20}H^{23}N^2O^2)^3$, entsteht bei der Einwirkung von $POCl^3$ auf Chinin. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther; es schmilzt bei 260⁰. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen (Zimmer & Co.).

Acetylchinin: $C^{20}H^{23}N^2O.O.C^2H^3O$, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf wasserfreies Chinin bei 60 bis 80⁰ darstellbar, bildet farblose, in Wasser schwer lösliche, bei 116 bis 117⁰ schmelzende Kristalle, die in reinem Zustande nicht bitter schmecken. Isovalerylchinin: $C^{20}H^{23}N^2O.O.C^5H^9O$, kristallisiert in weißen Blättchen oder Tafeln, die bei 202⁰ schmelzen. α-Bromisovalerylchinin: $C^{20}H^{23}N^2O.O.C^5H^8BrO$, aus α-Bromisovalerylchlorid und wasserfreiem Chinin dargestellt, ist eine hellgelbe, amorphe Masse. Benzoylchinin: $C^{20}H^{23}N^2O.O.C^7H^5O$, durch Erhitzen von Chinin mit Benzoesäure-Phenyläther auf 130 bis 140⁰ darstellbar.

Salicylchinin: $C^{20}H^{23}N^2O.O.C^7H^5O^2$, **Salochinin,** wird durch Erhitzen von Chinin mit Salol oder mit Salicylid auf 140 bis 150⁰ gewonnen. Farblose, bei 140⁰ schmelzende, in Wasser unlösliche Kristalle, welche nicht bitter schmecken. In Alkohol und Äther ist das Salochinin löslich. Das salicylsaure Salochinin wird als **Rheumatin** arzneilich empfohlen. Weiße, bei 179⁰ schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln, ohne bitteren Geschmack.

Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$.

Syn.: Conchinin, β-Chinin, β-Chinidin, kristallisiertes Chinioidin, Cinchotin, Chinotin, Pitayin. Diese mit dem Chinin strukturidentische, aber stereoisomere Base wurde i. J. 1848 von van Heijningen aus dem Chinioidin abgeschieden, nachdem sie schon i. J. 1833 von Henry und Delondre beobachtet, jedoch irrtümlicherweise für Chininhydrat gehalten war. Mit ihrer näheren Untersuchung beschäftigten sich besonders Pasteur, Hlasiwetz, Kerner und Hesse.

Das Chinidin findet sich in der Mehrzahl der zur Chininfabrikation verwendeten echten Chinarinden, besonders in den Rinden von *Cinchona pitayensis, C. amygdalifolia* und einer auf Java unter dem Namen *C. Calisaya* kultivierten Cinchonaart.

Darstellung. Das Chinidin bleibt bei der Darstellung des Chininsulfats in den Mutterlaugen und geht, falls von seiner Gewinnung abgesehen wird,

in das Chinioidin über. Das käufliche Chinioidin ist daher meist ein geeignetes Material für die Darstellung dieses Alkaloids. Zu diesem Zweck extrahiert man nach Hesse das gepulverte Chinioidin wiederholt mit Äther, löst die von demselben aufgenommenen Alkaloide nach dem Abdestillieren des Äthers in verdünnter Schwefelsäure, neutralisiert die filtrierte Flüssigkeit genau mit Ammoniak und fügt zur Abscheidung von Chinin und Cinchonidin so lange eine gesättigte Lösung von Seignettesalz zu, als hierdurch noch eine Fällung bewirkt wird. Das Filtrat von diesem aus Chinin- und Cinchonidintartrat bestehenden Niederschlag wird hierauf mit etwas Tierkohle entfärbt und mit Jodkaliumlösung versetzt. Die Ausfällung mit Jodkalium darf nicht in zu konzentrierter Lösung vorgenommen werden, da sich anderenfalls harzartige Massen mit ausscheiden. Das nach längerem Stehen abgeschiedene pulverige Chinidinhydrojodid wird gesammelt, abgepreßt, mit Ammoniak zersetzt und die abgeschiedene Base in essigsaurer Lösung mit Tierkohle von neuem entfärbt. Aus der auf diese Weise erzielten farblosen Lösung scheidet man alsdann das Chinidin abermals durch Ammoniak ab und kristallisiert es schließlich aus siedendem Alkohol um.

In gleicher Weise läßt sich das Chinidin auch direkt aus den Mutterlaugen der Chininsulfatfabrikation (s. S. 1769) gewinnen.

Eigenschaften. Das Chinidin kristallisiert aus Alkohol in glänzenden, vierseitigen, monoklinen Prismen, welche 1 Mol. Alkohol (Kristallalkohol) enthalten. An der Luft werden diese Kristalle jedoch sehr bald undurchsichtig, indem sie einen Teil des Alkohols verlieren; der Rest des Alkohols entweicht dann erst bei 120°, ohne daß Schmelzung eintritt. Aus Äther scheidet es sich in Rhomboedern aus, aus siedendem Wasser in zarten Blättchen mit 1½ Mol. Kristallwasser. Letztere Verbindung verwittert nicht bei gewöhnlicher Temperatur. Das entwässerte Chinidin schmilzt bei 170 bis 171°. Das Chinidin löst sich bei 15° in 2000 Tln., bei 100° in 750 Tln. Wasser, ferner bei 20° in 26 Tln. Alkohol von 80 Proz. und in 22 Tln. Äther von 0,729 spez. Gew. In kochendem Alkohol (1:4) und in Chloroform ist es leicht löslich, dagegen wird es von Petroleumäther nur sehr wenig gelöst. Die Lösungen besitzen alkalische Reaktion, stark bitteren Geschmack und lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Wird das Chinidin mit Schwefelsäure und anderen Oxysäuren im Überschuß versetzt, so zeigen die betreffenden Lösungen, besonders im verdünnten Zustande, stark blaue Fluoreszenz. Gegen Chlorwasser und Ammoniak verhält sich das Chinidin und seine Salze ebenso wie das Chinin. Auch in seinem Verhalten gegen Agenzien ist es dem Chinin sehr ähnlich. Beim Erhitzen mit Glycerin auf 180°, sowie bei längerem Kochen mit verdünnter Essigsäure geht es in Chinicin, Chinotoxin (s. S. 1762), über; dieselbe Base wird gebildet, wenn das Chinidinbisulfat zum Schmelzen oder das neutrale Sulfat mit etwas Wasser und Schwefelsäure mehrere Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt wird. Durch Lösen des Chinidins in der 10fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure wird Isochinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, gebildet. Letzteres kristallisiert aus Äther in langen Nadeln. Dasselbe liefert ein in glänzenden Nadeln kristallisierendes Sulfat: $2\,C^{20}H^{24}N^2O^2, H^2SO^4 + 8\,H^2O$ (Hesse). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat[1]) und mit Chromsäure liefert das Chinidin

[1]) In saurer Lösung entsteht hierbei zunächst, entsprechend dem Übergang des Chinins in Chitenin (s. S. 1758), Chitenidin: $C^{19}H^{22}N^2O^4 + 2\,H^2O$, und Ameisensäure. Dasselbe bildet dünne, bei 246° unter Zersetzung schmelzende Blättchen, die ziemlich leicht in heißem Wasser löslich sind. Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz; Chlorwasser und Ammoniak rufen eine grüne Färbung hervor, die auf Zusatz von Ferrocyankalium schwarzviolett wird (Forst, Böhringer).

dieselben, bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr ähnliche Zersetzungsprodukte wie das Chinin. Durch sein Verhalten gegen Jodmethyl und Jodäthyl charakterisiert es sich als eine tertiäre Aminbase. Wird das Chinidinäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2 . C^2H^5J$, sechs bis acht Stunden lang mit Alkohol und Jodäthyl auf 100° erhitzt, so geht es in Chinidindiäthyljodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2(C^2H^5J)^2 + 3H^2O$, über, welches in hellgelben, bei 134° schmelzenden Prismen kristallisiert.

Das Chinidin verbindet sich leicht mit Alkoholen, z. B. $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $CH^3 . OH$; $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $C^2H^5 . OH$; diese Verbindungen verlieren den Alkohol erst bei 120° oder durch Behandlung mit Wasser.

Das Chinidin und noch mehr sein Sulfat finden wegen ihrer antifebrilen Wirkung beschränkte arzneiliche Anwendung.

Mit Säuren liefert das Chinidin zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, welche den entsprechenden Cinchoninsalzen in ihren Eigenschaften näher stehen als den Chininsalzen. Die Darstellung der Chinidinsalze entspricht derjenigen der Chinin- und Cinchoninsalze. Dieselben sind besonders von O. Hesse untersucht.

Neutrales Chinidinsulfat: $2C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 2H^2O$, bildet lange, weiße, nicht verwitternde Prismen, die sich leicht in kochendem, etwas schwerer in kaltem Wasser (bei 15° 1:100) lösen. Von siedendem Alkohol und von Chloroform (bei 61 bis 62° 1:9, bei 15° 1:19,5) wird es leicht gelöst.

Um das Chinidinsulfat auf seine Reinheit (Abwesenheit von Cinchonin-, Cinchonidinsulfat usw.) zu prüfen, erwärme man 0,5 g des zu prüfenden Sulfats mit 10 ccm Wasser auf etwa 60°, füge dann 0,5 g reinen Jodkaliums zu, rühre die Mischung einige Male um, lasse erkalten und filtriere nach etwa einer Stunde. War das Präparat rein, so bleibt das Filtrat auf Zusatz eines Tropfen Ammoniak von 10 Proz. vollkommen klar; eine eintretende Trübung weist auf die Gegenwart von Cinchonin- und Cinchonidinsulfat hin. In 10 Tln. siedenden und in 20 Tln. kalten Chloroforms löse sich das zu prüfende Chinidinsulfat allmählich vollkommen klar auf, Chinin- und Cinchonidinsulfat bleiben ungelöst. Versetzt man ferner die wässerige, mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung des Chinidinsulfats (1 : 20) mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und schüttelt hierauf das Gemisch mit einem gleichen Volum Äther, so resultiere eine klare Lösung des ausgeschiedenen Alkaloids. Ein Gehalt an Cinchonin, sowie an größeren Mengen von Cinchonidin würde sich durch eine weiße, pulverige Abscheidung an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten zu erkennen geben (Hesse).

Saures Chinidinsulfat: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $H^2SO^4 + 4H^2O$, kristallisiert in langen, farblosen Prismen, die sich bei 10° in 8,7 Tln. Wasser lösen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit ähnliche Verbindungen ein.

Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $HCl + H^2O$, bildet glänzende Prismen, die sich leicht in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser, sowie in 62,5 Tln. Wasser von 10° lösen. Das saure Chinidinhydrochlorid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, $2HCl + H^2O$, kristallisiert in kleinen Prismen, die schwer in verdünnter Salzsäure, fast unlöslich in Chloroform sind. Das Chinidinhydrobromid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HBr, bildet körnige, in 200 Tln. Wasser lösliche Kristalle. Das Chinidinhydrojodid: $C^{20}H^{24}N^2O^2$, HJ, scheidet sich aus verdünnter Lösung in farblosen Prismen, aus konzentrierterer als sandiges, kristallinisches Pulver ab, welches bei 15° in 1250 Tln. Wasser löslich ist. Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1,96 führt bei gewöhnlicher

Temperatur das Chinidin in gelbe Tafeln von Chinidintrihydrojodid: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, 3HJ, über. Chinidinnitrat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, HNO^{3}, kristallisiert in dicken, in 85 Tln. Wasser von 15° löslichen Prismen. Chinidinphosphat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $H^{3}PO^{4}$, scheidet sich aus genau neutralisierter Lösung in kleinen Prismen ab, die bei 10° in 131 Tln. Wasser löslich sind. Chinidinchromat: 2 $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $H^{2}CrO^{4} + 6\,H^{2}O$, kristallisiert in gelben, ziemlich leicht löslichen Tafeln. Chinidinoxalat: 2 $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{2}H^{2}O^{4} + H^{2}O$, bildet kleine, farblose Kristalle, die sich in 151 Tln. Wasser bei 15° lösen. Chinidintartrat: 2 $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{4}H^{6}O^{6} + H^{2}O$, löst sich bei 15° in 38,8 Tln. Wasser; saures Chinidintartrat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{4}H^{6}O^{6} + 3\,H^{2}O$, bei 10° in 400 Tln. Wasser. Beide Tartrate bilden glänzende, weiße Prismen. Chinidinsalicylat: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{7}H^{6}O^{3}$, kristallisiert aus kochendem Wasser in weißen Nadeln, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser löslich sind. Chinidintannat ist ein amorphes, gelbliches, dem Chinintannat (s. S. 1782) ähnliches Pulver. Salicyl-Chinidin: $C^{20}H^{23}N^{2}O\,.\,O\,.\,C^{7}H^{5}O^{2}$, bildet weiße, bei 168° schmelzende Nadeln.

Chinidin-Chinin: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2}$, $C^{20}H^{24}N^{2}O^{2} + 3\,H^{2}O$, scheidet sich in farblosen Kristallen aus beim Vermischen, bezüglich Verdunsten der ätherischen Lösungen der Komponenten.

Diconchinin: $C^{40}H^{46}N^{4}O^{3}$, scheint das Chinin und Chinidin in allen Chinarinden zu begleiten. Es ist eine amorphe Base, die auch nur amorphe Salze bildet. In schwefelsaurer Lösung fluoresziert es wie das Chinin und das Chinidin, auch gibt es ebenso wie diese Alkaloide mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Seine Lösungen sind rechtsdrehend (Hesse).

Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^{2}O$.

(Molekulargewicht: 294 (*294,2 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 77,50; H: 7,54; N: 9,52; O: 5,44.)

Geschichtliches. Das Cinchonin wurde bereits i. J. 1811 von Gomez im kristallisierten Zustande aus Chinarindenextrakt isoliert, jedoch erst von Pelletier und Caventou als eine organische Base erkannt. Die von Regnault aufgestellte und früher allgemein akzeptierte Formel $C^{20}H^{24}N^{2}O$ ist von Skraup 1879 berichtigt worden. Mit der Untersuchung des Cinchonins beschäftigten sich besonders Hesse, Skraup, Weidel, Königs, Rabe.

Vorkommen. Das Cinchonin findet sich als ein steter Begleiter des Chinins in den echten, besonders in den braunen Chinarinden vor.

Darstellung. Diese Base wird gewöhnlich bei der Chininfabrikation in beträchtlichen Mengen als Nebenprodukt gewonnen, und zwar scheidet sie sich, wenn sie reichlich in den verarbeiteten Rinden vorhanden ist, zum Teil schon aus dem heißen alkoholischen Auszug der Rohalkaloide in Kristallen aus. Die Hauptmenge des Cinchonins verbleibt jedoch stets als Sulfat in der Mutterlauge von der Darstellung des neutralen schwefelsauren Chinins (Chininsulfat löst sich bei 15° 1:800, Cinchoninsulfat 1:60 in Wasser auf). Um aus diesen Mutterlaugen reines Cinchonin zu gewinnen, scheidet man daraus zunächst das Cinchonidin durch Zusatz von konzentrierter Seignettesalzlösung als Tartrat ab, fällt dann in dem Filtrat davon die Basen durch Natronlauge aus, sammelt den harzartigen Niederschlag, wäscht ihn mit Wasser aus und löst ihn in möglichst wenig kochendem Weingeist. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Cinchonin in Kristallen aus, wogegen

das leichter lösliche Chinidin in den Mutterlaugen verbleibt. Ist die Menge letzterer Base eine beträchtliche, so lohnt es sich der Mühe, dieselbe durch Jodkalium aus dem Filtrat des Cinchonidintartrats als Hydrojodid auszufällen und erst dann das in der Lauge noch verbleibende Cinchonin durch Natronlauge abzuscheiden. Um das Cinchonin noch weiter zu reinigen, wäscht man die ausgeschiedenen Kristalle mit wenig Alkohol, neutralisiert hierauf die Base mit Schwefelsäure und reinigt das gebildete Sulfat durch wiederholte Umkristallisation aus kochendem Wasser. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet man dann das Cinchonin durch Ammoniak von neuem ab und kristallisiert es schließlich aus heißem Alkohol um.

Eigenschaften. Das Cinchonin bildet farblose, durchsichtige, luftbeständige Nadeln oder Prismen des monoklinen Systems, welche bei 220° anfangen sich zu verflüchtigen und gegen 250° unter teilweiser Zersetzung schmelzen. Im Wasserstoff- oder Ammoniakgasstrom läßt es sich ohne Zersetzung zu langen Nadeln sublimieren. Es besitzt alkalische Reaktion und stark bitteren Geschmack. 1 Tl. Cinchonin bedarf nach Hesse bei 20° zur Lösung 3670 Tle. Wasser, 125,7 Tle. Alkohol von 85 Proz., 100 Tle. Alkohol von 90 Proz., 371 Tle. Äther und 280 Tle. Chloroform. In Ammoniak und in Ätzlaugen, sowie in Petroleumäther ist es nahezu unlöslich. Siedendes Wasser löst nicht wesentlich mehr (1:2500) als kaltes. Die wässerige Lösung des Cinchonins zeigt keine Fluoreszenz, wenn sie mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wird. Die Auflösungen des Cinchonins und seiner Salze lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab, die Stärke der Ablenkung ist bei gleichen Mengen des Alkaloids je nach der Natur des Lösungsmittels eine verschiedene. Durch Chlorwasser und Ammoniak erleiden die Cinchoninlösungen keine Grünfärbung; überhaupt ist bisher keine charakteristische Reaktion dieses Alkaloids bekannt. Im trockenen und im feuchten Zustande, sowie in wässeriger Lösung ist das Cinchonin weit lichtbeständiger als das Chinin; sogar im Sonnenlicht erleidet es nur sehr langsam eine Braunfärbung. Durch Wärme wird das Cinchonin, namentlich bei Gegenwart von Glycerin (bei 180°), durch molekulare Umlagerung: Bildung einer Ketongruppe: CO, und Aufschließung des Chinuclidinkerns, in das damit isomere Cinchonicin oder Cinchotoxin (s. Cinchoninsulfat) verwandelt.

Cinchotoxin: $C^{19}H^{22}N^2O$, entsteht auch bei 33stündigem Kochen von 100 g Cinchonin, 200 g Essigsäure von 50 Proz. und 1200 g Wasser. Farblose, bei 58 bis 59° schmelzende nadelförmige Kristalle, welche leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Giftig, identisch mit Cinchonicin (v. Miller, Rohde).

Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen das Cinchonin ohne Färbung. Rauchende Schwefelsäure führt es in amorphe Cinchoninsulfosäure: $C^{19}H^{21}N^2O.SO^3H$, über. Durch Auflösen des Cinchonins in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure und 24stündiges Stehenlassen der Lösung bei gewöhnlicher Temperatur entsteht nach Hesse das in Äther leicht lösliche Isocinchonin, und zwar entsteht nach Skraup hierbei zunächst α- und dann β-Isocinchonin. Wird Cinchoninsulfat zwei Tage lang am Rückflußkühler mit 14 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1:1) gekocht, so geht es nach Jungfleisch in mehrere, zum Teil bisher nur wenig studierte Isomere des Cinchonins: $C^{19}H^{22}N^2O$, Cinchonibin, Cinchonifin, Cinchonigin (β-Isocinchonin), δ-Cinchonin, Cinchonilin (α-Isocinchonin), sowie in α- und β-Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, über.

Das α-Isocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$, ist dem β-Isocinchonin sehr ähnlich; es schmilzt ebenfalls bei 127°, ist jedoch rechtsdrehend. Das β-Isocincho-

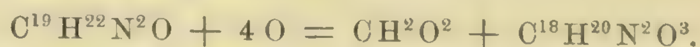
nin: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches auch beim Kochen von Hydrochlor- oder Hydrobromcinchonin (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge entsteht, bildet glasglänzende, bei 127° schmelzende Prismen, die leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Linksdrehend. δ-Cinchonin schmilzt bei 151°; dasselbe ist rechtsdrehend und in Äther schwer löslich, ihm ähnlich ist das ε-Cinchonin von Cordier.

Beim Kochen mit starker Salpetersäure (1,4 spez. Gew.) zerfällt das Cinchonin in γ-Chinolincarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1533), β-, γ-Pyridindicarbonsäure, α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (siehe S. 1503 und 1505), Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, sowie eine in Wasser äußerst leicht lösliche, stark reduzierend wirkende Base: $C^{16}H^{18}N^2O^5$, deren Salze kristallisierbar sind, und andere Produkte (Weidel).

Kocht man Cinchonin mit der 8- bis 10fachen Menge Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., so tritt nach einiger Zeit unter Entwickelung braunroter Dämpfe eine sehr stürmische Reaktion ein, gleichzeitig nimmt die Flüssigkeit eine dunkel orangegelbe Farbe an. Eine vollständige Zersetzung des angewendeten Cinchonins findet (bei ½ kg) jedoch erst nach 70- bis 80stündigem Kochen statt, und zwar ist dieselbe daran zu erkennen, daß der in einer Probe des Reaktionsproduktes durch Ammoniak entstehende Niederschlag sich in einem Überschuß des Fällungsmittels vollständig wieder löst. Dampft man alsdann die saure Flüssigkeit zum Sirup ein und löst letzteren in so viel Wasser, daß das Gewicht der Lösung zehnmal mehr beträgt als das des angewendeten Cinchonins, so scheidet sich beim längeren Stehen die Chinolsäure aus, während die übrigen, gleichzeitig gebildeten Säuren in der Mutterlauge verbleiben (Weidel).

Die Chinolsäure: $C^9H^6N^2O^4$, bildet leichte, wollige, gelblichweiße, glanzlose Kristalle, welche fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther sind. Ätzkali oder Ammoniak färben sie intensiv karminrot. Durch längeres Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure auf 170° geht sie zum Teil in β-, γ-Pyridincarbonsäure (s. S. 1503) über, während die Hauptmenge derselben hierbei eine tiefergreifende Zersetzung erleidet.

Wird Cinchonin in saurer Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydiert[1]) (auf 17 Tle. Cinchoninsulfat 19 Tle. Permanganat), so wird es, entsprechend dem Chinin (s. S. 1758), im wesentlichen in Ameisensäure und Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3$, zerlegt:



$$C^{19}H^{22}N^2O + 4\,O = CH^2O^2 + C^{18}H^{20}N^2O^3.$$

Bei Anwendung größerer Mengen von Kaliumpermanganat (auf 1 Tl. Cinchoninsulfat 9 Tle. Permanganat) wird das Cinchonin zu α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure (s. S. 1505) oxydiert (Skraup).

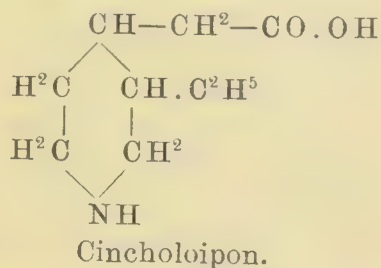
Das Cinchotenin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,H^2O$, bildet weiße, glänzende, bei 197 bis 198° schmelzende Nadeln oder Blätter, welche wenig in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in einem Gemisch von 2 Vol. Chloroform und

---

[1]) Das bei der Oxydation des käuflichen Cinchonins auftretende Cinchotin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Hydrocinchonin, Pseudocinchonin — Hesse), ist kein Umwandlungsprodukt des Cinchonins, sondern eine in der Handelsware präexistierende, gegen Kaliumpermanganat sehr beständige Chinabase. Das Cinchotin bildet kleine, glänzende, alkalisch reagierende, bei 267 bis 268° schmelzende Prismen, die bei gewöhnlicher Temperatur in 1360 Tln. Wasser, 534 Tln. Äther und 90 Tln. Alkohol von 90 Proz. löslich sind. Die alkoholische Lösung lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Die Salze des Cinchotins sind gut kristallisierbar; sie ähneln den Cinchoninsalzen.

1 Vol. absolutem Alkohol löslich sind. Auch in Säuren, verdünnten Ätzalkalien und Barytwasser ist es leicht löslich. Seine Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab. Mit Platinchlorid und Goldchlorid liefert das Cinchotenin gut kristallisierende Doppelsalze. Wird das Sulfat des Cinchotenins auf 140 bis 150° erhitzt, so geht es in die entsprechende Verbindung des damit isomeren, amorphen Cinchotenicins über.

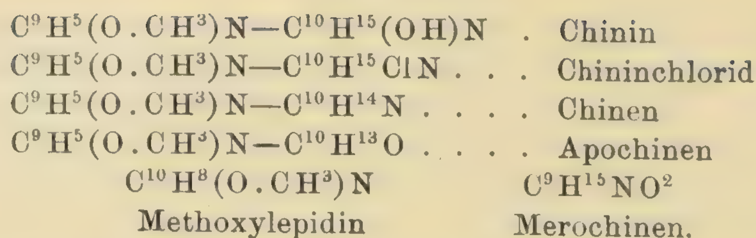
Wird das Cinchonin mit Chromsäure in stark schwefelsaurer Lösung bei 30 bis 35° oxydiert, so wird es durch Überführung der sekundären Alkoholgruppe: CH.OH, in die Ketongruppe: CO, in Cinchoninon: $C^{19}H^{20}N^2O$, verwandelt; schwach gelbliche, bei 127 bis 128° schmelzende, prismatische Kristalle (Rabe). Wirkt die Chromsäure in schwefelsaurer Lösung bei höherer Temperatur auf das Cinchonin ein, so wird es in γ-Chinolinmonocarbonsäure oder Cinchoninsäure (s. S. 1533), CO^2, Ameisensäure, Oxychinolin: $C^9H^6(OH)N + 3H^2O$, Kynurin (farblose Nadeln, die wasserfrei bei 201° schmelzen), Cincholoiponsäure: $C^8H^{13}NO^4$ (s. S. 1759), Cincholoipon: $C^9H^{17}NO^2$ (eine schwach linksdrehende Base, deren Salze kristallisierbar sind), und in andere Verbindungen übergeführt (Skraup). Wird es in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrit gekocht, so wird es in Oxycinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O^2$, verwandelt (Schützenberger). Bei mehrwöchigem Stehen von Cinchoninhydrochlorid mit der 10fachen Menge Salzsäure, die bei —17° gesättigt ist, entsteht Hydrochlorcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OCl$. Letzteres bildet farblose, bei 212 bis 213° schmelzende Kristalle. Bromwasserstoffsäure erzeugt unter den gleichen Bedingungen das in Blättchen kristallisierende Hydrobromcinchonin: $C^{19}H^{23}N^2OBr$ (Königs). Wird das Cinchonin mit der fünffachen Menge Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. im Wasserbade erwärmt, so scheidet sich ein gelber kristallinischer Niederschlag von Cinchonintrihydrojodid: $C^{19}H^{22}N^2O, 3HJ$, aus (Pum). Beim Erhitzen mit der fünffachen Menge Salzsäure von 1,125 spez. Gew. auf 150° geht das Cinchonin in Apocinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$ (Allocinchonin), über, welches aus Alkohol in farblosen, bei 209° schmelzenden Prismen kristallisiert (Hesse). Phosphorpentachlorid erzeugt das in rhombischen, bei 72° schmelzenden Prismen kristallisierende Cinchoninchlorid: $C^{19}H^{21}N^2Cl$. Beim längeren Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letztere Verbindung in eine neue Base, das Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, über, die in farblosen, bei 123 bis 125° schmelzenden, rhombischen Blättchen kristallisiert. Brom führt das Cinchen in α-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelp. 115°), und in β-Cinchenbromid: $C^{19}H^{20}N^2Br^2$ (Schmelzp. 133 bis 134°), über. Durch Erhitzen von Cinchen mit konzentrierter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 220° wird Apocinchen: $C^{19}H^{19}NO$, gebildet, farblose, bei 210° schmelzende, bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt flüchtige Kristalle. Wird das Cinchen mit Phosphorsäure auf 170 bis 180° erhitzt, so wird es in Merochinen (s. S. 1759) und Lepidin: $C^{10}H^9N$, gespalten (Königs). Cinchonin und Chinin zeigen somit infolge ihrer nahen chemischen Beziehungen (s. S. 1767) bei diesem Abbau ein durchaus analoges Verhalten:



Cincholoipon.

$C^9H^6N—C^{10}H^{15}(OH)N$	Cinchonin
$C^9H^6N—C^{10}H^{15}ClN$	Cinchoninchlorid
$C^9H^6N—C^{10}H^{14}N$	Cinchen
$C^9H^6N—C^{10}H^{13}O$	Apocinchen

$C^{10}H^9N$ Lepidin $C^9H^{15}NO^2$ Merochinen



$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{15}(OH)N$. Chinin
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{15}ClN$ . . . Chininchlorid
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{14}N$ . . . . Chinen
$C^9H^5(O.CH^3)N—C^{10}H^{13}O$ . . . . Apochinen
$C^{10}H^8(O.CH^3)N$ $C^9H^{15}NO^2$
Methoxylepidin Merochinen.

Durch Oxydation und weiteren Abbau läßt sich das Apocinchen in γ-Chinolinphenol: $\begin{array}{l} C^9H^6N \\ | \\ C^6H^4.OH \end{array}$, verwandeln; farblose, bei 208° schmelzende Kristalle. Das gleiche ist auch bei dem Apochinen (s. S. 1760) der Fall, da es nach Königs in Apocinchen verwandelt werden kann. Wenn somit sowohl das Cinchonin, als auch das Chinin in γ-Chinolinphenol überführbar sind, so folgt hieraus noch nicht, daß diese Alkaloide unmittelbare Abkömmlinge des Chinolinphenols sind. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß das Chinolinphenol erst durch molekulare Umlagerung bei dem Abbau dieser Basen gebildet wird.

Durch Einwirkung von Chlorgas auf die wässerige konzentrierte und erwärmte Lösung des Cinchoninhydrochlorids scheidet sich das Chlorhydrat des Cinchonindichlorids: $C^{19}H^{22}Cl^2N^2O$, als schweres Kristallpulver aus. Brom erzeugt unter den gleichen Bedingungen Cinchonindibromid: $C^{19}H^{22}Br^2N^2O + H^2O$. Wird das Cinchonindibromid 16 bis 20 Stunden lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so geht es in Dehydrocinchonin: $C^{19}H^{20}N^2O$ (Schmelzp. 202 bis 203°), über. Durch PCl^5 kann letztere Verbindung in Dehydrocinchoninchlorid: $C^{19}H^{19}N^2Cl$ (Schmelzp. 148 bis 149°), und dieses durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge in Dehydrocinchen: $C^{19}H^{18}N^2 + 3H^2O$ (Schmelzp. 60°), verwandelt werden (Königs). Versetzt man 1 Mol. Cinchoninhydrochlorid, welches in Alkohol von 70 Proz. gelöst ist, unter Abkühlung mit der Lösung von 1 Mol. Brom in Alkohol, so scheidet Ammoniak aus der entfärbten Flüssigkeit Monobromcinchonin: $C^{19}H^{21}BrN^2O$, ab, welches nach kurzer Zeit sich kristallinisch absetzt. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung wird aus letzterer Verbindung gut kristallisierendes Oxycinchonin: $C^{19}H^{21}(OH)N^2O$, erhalten (Kopp). Reibt man 2 Tle. Cinchonin mit 1 Tl. Jod zusammen, so entsteht ein Gemisch aus jodwasserstoffsaurem Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O, HJ + H^2O$, und jodwasserstoffsaurem Jodcinchonin: $C^{19}H^{22}N^2OJ, HJ + 2H^2O$; beim Extrahieren der Masse mit Alkohol geht erstere Verbindung in Lösung, wogegen letztere als ein gelbes, kristallinisches Pulver zurückbleibt (Bauer). Durch Jodmethyl und Jodäthyl wird gepulvertes Cinchonin allmählich in Cinchoninmethyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3J$, bzw. Cinchoninäthyljodid: $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5J$, verwandelt, Verbindungen, welche aus kochendem Wasser sich in nadelförmigen Kristallen abscheiden. Durch feuchtes Silberoxyd werden dieselben in die wenig beständigen Hydroxyde $C^{19}H^{22}N^2O.CH^3.OH$ und $C^{19}H^{22}N^2O.C^2H^5.OH$ übergeführt. Das Cinchonin charakterisiert sich durch dieses Verhalten als eine tertiäre Aminbase.

Beim Erhitzen mit Kalihydrat liefert das Cinchonin Methylamin, Pyrrol (s. S. 1512), Chinolin, Lepidin, Cryptidin (s. S. 1538 u. f.), β-Tetrahydrochinolin: $C^9H^{11}N$ (Siedep. 210 bis 215°), und mehrere Basen der Pyridinreihe, wie z. B. Pyridin, Picolin, Lutidin, Parvolin und Collidin (s. S. 1505 u. f.) — Butlerow, Wyschnegradsky, Williams, Oechsner —. Die Schmelze, welche das Cinchonin mit Kalihydrat liefert, ist grün gefärbt. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Cinchonin in essigsaurer Lösung bilden sich gleichzeitig zwei Hydroverbindungen: das

leicht kristallisierende Hydrodicinchonin: $C^{38}H^{46}N^4O^2$, und das nur schwierig kristallisierende, meist amorphe Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Zorn). Durch Säurechloride kann in dem Cinchonin 1 Atom Wasserstoff durch Säureradikale ersetzt werden.

Obschon die Wirkung des Cinchonins und seiner Salze sich der des Chinins nähert, so findet es doch nur eine sehr beschränkte arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Das Cinchonin und seine Salze pflegen für arzneiliche Zwecke gewöhnlich rein im Handel vorzukommen. Ein Gehalt an Chinin und an Chinidin kennzeichnet sich einesteils durch deren leichtere Löslichkeit in Äther, anderenteils durch die blaue Fluoreszenz, welche sie der Lösung in verdünnter Schwefelsäure erteilen würden. Ein Gehalt des Cinchonins an diesen Basen dürfte vom therapeutischen Standpunkt aus ebensowenig wie ein Gehalt an Cinchonidin (s. Cinchoninsulfat) als eine Verunreinigung zu betrachten sein.

Die Salze des Cinchonins sind besonders von Hesse näher untersucht; sie werden in einer ähnlichen Weise dargestellt, wie die des Chinins. Im allgemeinen lösen sie sich in Wasser leichter auf als die entsprechenden Chininsalze. Auch in Alkohol und meist auch in Chloroform sind sie leicht löslich. Die Lösungen der Cinchoninsalze drehen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Ätzende, kohlensaure und saure kohlensaure Alkalien scheiden aus den wässerigen Lösungen die freie Base aus. Auf Zusatz von Ammoniak liefern sie einen weißen Niederschlag, der in Äther nahezu unlöslich ist. Auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak geben sie keine Grünfärbung (s. S. 1761). Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Goldchlorid, Gerbsäure und Pikrinsäure rufen noch in einer Verdünnung von 1 : 50000 Trübungen oder Fällungen hervor.

Cinchoninsulfat: $2C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 2H^2O$. Das Cinchoninsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure (1 : 20) mit gepulvertem Cinchonin, bildet luftbeständige, glänzende, durchsichtige, harte, monokline Prismen von schwach alkalischer Reaktion. Beim Erhitzen auf 100° verliert es sein Kristallwasser, gleichzeitig erlangt es die Fähigkeit, im Dunkeln, besonders beim Reiben, zu leuchten. Bei 13° erfordert es 65,5 Tle., bei 100° 14 Tle. Wasser zur Lösung. In Alkohol von 90 Proz. löst es sich bei 15° im Verhältnis von 1 : 7, bei Siedehitze von 1 : 2; in Chloroform (im entwässerten Zustande) bei 15° von 1 : 60, bei 62° von 1 : 22,4. In Äther ist es nahezu unlöslich. Mit Wasser bildet es leicht übersättigte Lösungen.

Prüfung. Die Reinheit des Cinchoninsulfats ergibt sich zunächst durch das Äußere und durch seine Löslichkeit in Chloroform (siehe oben); Cinchonidinsulfat erfordert 1000 Tle. zur Lösung. Die kalt gesättigte wässerige Lösung zeige auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure keine oder doch nur eine sehr schwache Fluoreszenz: Chinin-, Chinidinsulfat, — und erleide weder durch konzentrierte Seignettesalzlösung: Cinchonidinsulfat —, noch durch Jodkaliumlösung: Chinidinsulfat —, eine Fällung.

Saures Cinchoninsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 4H^2O$, scheidet sich aus der bis zur Salzhaut eingedampften Lösung des neutralen Sulfats in verdünnter Schwefelsäure in kleinen, rhombischen Oktaedern ab, die sich in 0,46 Tln. Wasser bei 14° lösen. Beim Erhitzen auf 130° geht es in das Sulfat des Cinchonicins über (s. S. 1789). Mit Jod verbindet sich das saure Cinchoninsulfat zu einer dem Herapathit (s. S. 1770) ähnlichen Verbindung, welche in Alkohol und auch in Wasser etwas leichter löslich ist, als die ent-

sprechenden Salze des Chinins, Chinidins und Cinchonidins. Der Cinchoninherapathit, welcher entsprechend dem Chininherapathit darzustellen ist, wird als **Antiseptol** als Jodoformersatz empfohlen.

Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O$, HCl + $2\,H^2O$, kristallisiert in farblosen, luftbeständigen Nadeln, welche bei 10^0 sich in 24 Tln. Wasser, bei 15^0 in 1,3 Tln. Alkohol von 85 Proz., sowie in 22,2 Tln. Chloroform und 273 Tln. Äther lösen. Saures Cinchoninhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O$, 2 HCl, wird durch Behandeln von Cinchonin mit Chlorwasserstoffgas erhalten. Es kristallisiert in Tafeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Cinchoninhydrobromid: $C^{19}H^{22}N^2O$, HBr, kristallisiert in langen, glänzenden Nadeln, die leicht in Wasser (1 : 20) und in Alkohol löslich sind. Cinchoninnitrat: $C^{19}H^{22}N^2O$, HNO^3 + $\frac{1}{2}H^2O$, bildet große, monokline, bei 12^0 in 26,4 Tln. Wasser lösliche Kristalle. Cinchoninphosphat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O$, H^3PO^4 + $12\,H^2O$, kristallisiert in konzentrisch gruppierten, leicht löslichen Prismen. Cinchoninoxalat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O$, $C^2H^2O^4$, bildet farblose Prismen, die sich bei 10^0 in 104 Tln. Wasser lösen. Cinchonintartrat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O$, $C^4H^6O^6$ + $2\,H^2O$, bildet kleine, luftbeständige Kristalle, die bei 16^0 in 33 Tln. Wasser löslich sind. Das saure Cinchonintartrat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^4H^6O^6$ + $4\,H^2O$, löst sich bei 16^0 in 101 Tln. Wasser. Cinchoninbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^2$, scheidet sich in kleinen, sternförmig gruppierten Prismen ab, die sich bei 15^0 in 163 Tln. Wasser lösen. Cinchonintannat ist ein gelblichweißes, amorphes, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver.

Das **Homocinchonin**: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* vorkommen soll, scheint identisch mit dem Cinchonin zu sein.

Das **Dihomocinchonin**: $C^{38}H^{44}N^4O^2$, welches nach Hesse ebenfalls in *Cinchona rosulenta* enthalten sein soll (?), ist eine amorphe Masse, deren Lösung den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts ablenkt. Mit Säuren scheint es nur amorphe Salze zu bilden.

Dicinchonin: $C^{38}H^{44}N^4O^2$ (?), welches auch nur eine amorphe Beschaffenheit hat, ist vielleicht identisch mit dem Dihomocinchonin.

Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$.

Cinchonidinum, *α*-Chinidin, Cinchovatin.

Das Cinchonidin ist i. J. 1847 von Winkler in der Maracaibochinarinde (von *Cinchona Tucujensis*) und in einer der Huamalieschinarinde ähnlichen Rinde entdeckt und als „Chinidin" bezeichnet worden. Später zeigte Leers, daß es den Hauptbestandteil der Bogotachinarinde (von *Cinchona lancifolia*) bildet. Die gegenwärtig gebräuchliche Bezeichnung „Cinchonidin" führte Pasteur i. J. 1853 ein. Mit der weiteren Untersuchung des Cinchonidins beschäftigten sich Hesse, Skraup u. a.

Das Cinchonidin begleitet das Chinin in den meisten Chinarinden und wird daher gewöhnlich als Nebenprodukt bei der Chininfabrikation gewonnen.

Zur Reindarstellung des Cinchonidins zerlegt man das Rohcinchonidintartrat (s. S. 1786) in salzsaurer Lösung mit Ammoniak, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn nach dem Auswaschen und behandelt ihn so lange mit Äther, bis der Rückstand mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung mehr gibt. Das ungelöst bleibende Cinchonidin wird hierauf an Salzsäure gebunden, das erzeugte Hydrochlorid aus Wasser und das aus letzterem Salz durch Ammoniak abermals abgeschiedene Alkaloid schließlich aus sehr verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Eigenschaften. Das Cinchonidin, welches mit dem Cinchonin wahrscheinlich strukturidentisch und stereoisomer ist, bildet große, glänzende Prismen oder farblose Blättchen, die bei 206,5° schmelzen und gegen 190° wieder kristallinisch erstarren. Es löst sich nach Hesse bei 13° in 1680 Tln. Wasser, 16,3 Tln. Alkohol von 97 Proz. und 188 Tln. Äther von 0,720 spez. Gew.; nach Skraup bei 11,5° in 5263 Tln. Wasser, 1053 Tln. absoluten Äthers, 300 Tln. Alkohol von 50 Proz. und in 21 Tln. Alkohol von 90 Proz. In Chloroform ist es leicht löslich. Die Lösungen zeigen alkalische Reaktion, besitzen bitteren Geschmack und lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösungen fluoreszieren nicht; mit Chlorwasser und Ammoniak versetzt, erleiden sie keine Grünfärbung. Wird das Cinchonidin mit Glycerin auf 180° erhitzt, so geht es, ebenso wie das Cinchonin, in Cinchonicin, Cinchotoxin (s. S. 1789) über. In dem Verhalten gegen Agenzien zeigt das Cinchonidin große Ähnlichkeit mit dem Chinin und dem Cinchonin. Wird es vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydiert, so wird es in Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,H^2O$, und in Ameisensäure verwandelt:



$$C^{19}H^{22}N^2O + 4\,O = C^{18}H^{20}N^2O^3 + CH^2O^2.$$

Das Cinchotenidin: $C^{18}H^{20}N^2O^3 + 3\,H^2O$, bildet farblose, bei 256° schmelzende Prismen, deren Lösungen den polarisierten Lichtstrahl nach links ablenken; auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure zeigen dieselben keine Fluoreszenz.

Beim Kochen mit überschüssigem Kaliumpermanganat wird ebenso wie aus dem Chinin, Chinidin und Cinchonin α-, β-, γ-Pyridintricarbonsäure gebildet (Skraup). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Cinchonidin Cinchoninsäure (s. S. 1533) und die sonstigen, aus Cinchonin unter den gleichen Bedingungen entstehenden Produkte (s. S. 1791). Auch Salpetersäure wirkt auf Cinchonidin in gleicher Weise ein, wie auf Cinchonin.

Durch Lösen von Cinchonidindisulfat in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure wird Isocinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$, gebildet (Hesse). Blättchen, die bei 235° schmelzen und in Äther schwer löslich sind. Gegen starke Salzsäure und gegen Phosphorpentachlorid verhält sich das Cinchonidin entsprechend dem Cinchonin. Das aus Cinchonidin dargestellte Cinchen: $C^{19}H^{20}N^2$, ist identisch mit dem aus Cinchonin gewonnenen.

Das Cinchonidin und seine Salze finden wegen ihrer fiebervertreibenden Wirkung nicht unbedeutende arzneiliche Anwendung.

Das Cinchonidin bildet mit Säuren neutrale, saure und übersaure Salze, die in vieler Beziehung denen des Chinins gleichen. In schwefelsaurer Lösung zeigen sie jedoch keine Fluoreszenz, ebensowenig geben sie auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Ihre Lösungen drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links.

Cinchonidinsulfat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4$, scheidet sich aus verdünnter wässeriger Lösung mit 6 Mol. H^2O in lockeren, feinen, leicht verwitternden Nadeln, aus konzentrierter, wässeriger Lösung mit 3 Mol. H^2O in harten, glänzenden Prismen, aus Alkohol mit 2 Mol. H^2O in farblosen Prismen ab. Zuweilen wird es auch in wasserfreien Kristallen, oder auch als gallertartige Masse erhalten. Die Kristallwasser enthaltenden Sulfate verlieren dasselbe zum Teil schon bei der Aufbewahrung, vollständig bei 100°. Das wasserfreie Cinchonidinsulfat löst sich bei 12° in 97,5 Tln. Wasser; an Chloroform erfordert das wasserhaltige Salz bei 15° 1000 Tle. zur Lösung. In einer zur Lösung ungenügenden Menge von Chloroform quillt es gallertartig auf.

Prüfung. 1 g des zu prüfenden Sulfats löse sich klar auf in 7 ccm eines Gemisches aus 2 Vol. Chloroform und 1 Vol. Alkohol von 97 Proz. Zur

Prüfung auf Cinchonin- und Chinidinsulfat digeriere man 0,5 g des Sulfats mit 20 ccm Wasser bei etwa 60°, füge zu der Lösung 1,5 g Seignettesalz, filtriere den entstandenen Niederschlag von Cinchonidintartrat nach Verlauf einer Stunde ab und versetze das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak. Bei reinem Cinchonidinsulfat entsteht hierdurch keine Trübung, letzteres ist jedoch der Fall bei Anwesenheit von Cinchonin- und Chinidinsulfat. Um über die Natur der betreffenden Beimengung weiteren Aufschluß zu erhalten, füge man bei einem zweiten Versuch zu dem erwärmten, zuvor auf 20 ccm gebrachten Filtrat des Cinchonidintartrats 0,5 g Jodkalium zu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist damit die Gegenwart von Chinidin erwiesen. Filtriert man hierauf nach einer Stunde den entstandenen Niederschlag ab und vermischt das Filtrat mit einem Tropfen Ammoniak, so bleibt bei Abwesenheit von Cinchonin die Mischung klar, während anderenfalls eine Trübung oder Fällung hervorgerufen wird (O. Hesse).

Saures Cinchonidinsulfat: $C^{19}H^{22}N^2O, H^2SO^4 + 5H^2O$, bildet lange, farblose, leicht verwitternde, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Prismen, welche beim Zerreiben im Dunkeln blauviolettes Licht ausstrahlen. Mit Jod geht es mehrere, dem Herapathit (s. S. 1770) ähnliche Verbindungen ein. Cinchonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O, HCl + H^2O$, kristallisiert in glasglänzenden, monoklinen Doppelpyramiden, die sich im entwässerten Zustande bei 20° in 20 Tln. Wasser, leicht in kochendem Wasser, in Alkohol und in Chloroform lösen. Aus konzentrierter Lösung scheidet es sich mit 2 Mol. H^2O in langen, asbestartigen Nadeln aus, die jedoch bald unter Abgabe von 1 Mol. H^2O in erstere Verbindung übergehen. Das saure Cinchonidinhydrochlorid: $C^{19}H^{22}N^2O + 2HCl + H^2O$, scheidet sich beim freiwilligen

Übersicht

des Verhaltens der vier wichtigsten Chinaalkaloide, des Chinins, Chinidins Cinchonins und Cinchonidins (nach Kerner).

	Ihre Lösungen in Sauerstoffsäuren fluoreszieren blau. Die Lösungen ihrer Salze geben mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Die freien Basen bilden kristallinische, leicht verwitternde Hydrate.	Ihre sauren Lösungen fluoreszieren nicht und geben mit Chlorwasser und Ammoniak keine Grünfärbung. Die freien Basen kristallisieren wasserfrei.
Drehen den polarisierten Lichtstrahl nach links; bilden in Wasser sehr schwer lösliche Tartrate.	Chinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Äther leicht löslich. Seine meisten Salze sind weit schwerer löslich als die entsprechenden der übrigen Chinabasen. Bildet einen in Alkohol schwer löslichen charakteristischen Herapathit.	Cinchonidin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Äther sehr schwer löslich. Bildet als Hydrochlorid derbe, große, wasserhelle Kristalle. Sein Sulfat scheidet sich in verschiedenen Formen mit verschiedenem Wassergehalt ab, s. S. 1795.
Drehen die Polarisationsebene nach rechts. Ihre Tartrate sind in Wasser relativ leicht löslich.	Chinidin: $C^{20}H^{24}N^2O^2$. In Äther schwer löslich. Bildet ein in Wasser und in Alkohol sehr schwer lösliches Hydrojodid.	Cinchonin: $C^{19}H^{22}N^2O$. In Äther am schwersten löslich. Wird aus mäßig verdünnten Lösungen durch Jodkalium nicht gefällt. Das Hydrojodid ist in Alkohol leicht löslich.

Verdunsten der Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure in großen, leicht löslichen, monoklinen Kristallen aus. Cinchonidinoxalat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O$, $C^2H^2O^4 + 6\,H^2O$, bildet asbestartige Nadeln, die sich bei 10° in 252 Tln. Wasser lösen. Cinchonidintartrat: $2\,C^{19}H^{22}N^2O, C^4H^6O^6 + 2\,H^2O$, wird durch Fällung von Cinchonidinsalzlösungen mit Seignettesalz als ein weißer, kristallinischer, in Wasser schwer (bei 10° 1 : 1265), in Seignettesalzlösung nahezu unlöslicher Niederschlag erhalten. Cinchonidinbenzoat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^2$, bildet kurze, weiße Prismen, die bei 10° sich in 340 Tln. Wasser lösen. Cinchonidinsalicylat: $C^{19}H^{22}N^2O$, $C^7H^6O^3$, durch Neutralisation von Cinchonidin mit Salicylsäure erhalten, kristallisiert in farblosen, in kaltem Wasser schwer löslichen Nadeln. Cinchonidintannat ist ein blaßgelbes, amorphes, dem Chinintannat ähnliches Pulver.

Das **Homocinchonidin**: $C^{19}H^{22}N^2O$, welches nach Hesse in der Rinde von *Cinchona rosulenta* und in einigen javanischen Chinarinden vorkommen soll, scheint dem Cinchonidin sehr nahe zu stehen. Es schmilzt bei 207,6°. Es soll aus Cinchonidin durch 6- bis 8 stündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 25 Proz. auf 140° gebildet werden. Beim Aufbewahren einer derartigen Lösung soll jedoch allmählich eine Rückverwandlung in Cinchonidin stattfinden.

Chinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, findet sich nach Hesse in vielen südamerikanischen und javanischen Chinarinden, z. B. in *Cinchona nitida, C. erythrantha, C. erythroderma, C. rosulenta, C. Calisaya, C. succirubra* usw. Es bildet lange, wollige, wasserfreie Kristallnadeln, welche bei 172° schmelzen. Es löst sich bei 16° in 1516 Tln. Wasser, bei 20° in 32 Tln. Äther und in 105 Tln. Alkohol von 80 Proz. In starkem Alkohol, in Benzol und in Petroleumäther ist es in der Siedehitze leicht löslich. Mit Chlorwasser und Ammoniak liefert es keine Grünfärbung, auch fluoreszieren seine sauren Lösungen nicht. Die alkoholische Lösung des Chinamins dreht den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. Seine Salze sind nur zum Teil kristallisierbar. Durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure geht es in das in Warzen kristallisierende, bei 98° schmelzende Chinamidin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure in Apochinamin: $C^{19}H^{22}N^2O$, über, welches in Blättchen oder Prismen kristallisiert, die bei 114° schmelzen. Wird das Sulfat des Chinamins auf 100° erhitzt, so geht es in das Sulfat des mit dem Chinamin isomeren, jedoch amorphen Chinamicins über. Mit Goldchlorid liefert das salzsaure Chinamin einen gelben, bald purpurrot werdenden Niederschlag.

Conchinamin: $C^{19}H^{24}N^2O^2$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra* und *C. rosulenta*. Es kristallisiert in langen, glänzenden, bei 123° schmelzenden Prismen, welche dem Chinamin sehr ähnlich sind. Die Salze des Conchinamins sind nur zum Teil kristallisierbar. Das Conchinamin ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Seine Lösungen drehen den polarisierten Lichtstrahl stark nach rechts (Hesse, Oudemans).

Paricin: $C^{16}H^{18}N^2O$, begleitet das Chinamin in der Rinde von *Cinchona succirubra*. Es bildet ein blaßgelbes, amorphes, bei 136° schmelzendes Pulver, welches sich anfänglich leicht in Äther löst, bei längerer Aufbewahrung jedoch allmählich seine Löslichkeit darin mehr und mehr einbüßt (Hesse).

Paytin: $C^{21}H^{24}N^2O + H^2O$, ist in der weißen Chinarinde von Payta enthalten. Es kristallisiert in farblosen, bei 157° schmelzenden, in Wasser wenig, in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther leicht löslichen rhombischen Prismen, deren Lösung den polarisierten Lichtstrahl

nach links ablenkt. Das Paytin wird in obiger Rinde von einer amorphen, in Äther leicht löslichen Base, dem Paytamin, begleitet (Hesse).

Cusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + 2H^2O$, kommt in der als Cuscochinarinde bezeichneten Chinarinde (*Cinchona pubescens*) vor. Es bildet mattglänzende, weiße, wasserfrei bei 110° schmelzende Blättchen, die bei 18° sich in 35 Tln. Äther von 0,720 spez. Gew., leichter noch in Alkohol und in Aceton, sehr leicht in Chloroform lösen. Diese Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Das Cusconin zeichnet sich vor allen Chinaalkaloiden dadurch aus, daß es mit Schwefelsäure eine amorphe, gallertartige Abscheidung von Sulfat liefert, welche keine Spur von Kristallisation zeigt. Über das Verhalten gegen Schwefelsäure usw. siehe Aricin (Hesse).

Concusconin: $C^{23}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, findet sich neben Cusconin in der Cuscochinarinde. Es bildet farblose, wasserhaltig bei 144°, wasserfrei bei 204° schmelzende, monokline Kristalle, die sich schwerer in Alkohol lösen als Cusconin. Die Lösungen desselben drehen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts. In essigsaurer und in salzsaurer Lösung ruft konzentrierte Salpetersäure eine dunkelgrüne Färbung hervor. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Concusconin mit blaugrüner, beim Erwärmen olivengrün werdender Farbe (Hesse).

Aricin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, isomer mit dem Cusconin, Concusconin und Cusconidin und Begleiter derselben in der Cuscochinarinde, kristallisiert in weißen, glänzenden, bei 188° schmelzenden Prismen, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (1 : 100), leichter löslich in Äther (3 : 100) und Chloroform sind. Diese Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Die Salze des Aricins, besonders das Acetat und Bioxalat, zeichnen sich durch Schwerlöslichkeit aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ebenso wie das Cusconin mit grünlichgelber, konzentrierte Salpetersäure mit dunkelgrüner Farbe auf. Trägt man in eine schwach erwärmte Lösung von Ammoniummolybdat in konzentrierter Schwefelsäure etwas Aricin oder Cusconin ein, so tritt sogleich eine intensiv blaue Färbung ein. Bei stärkerem Erhitzen färbt sich diese Lösung olivengrün, beim Erkalten jedoch wieder dunkelblau.

Cusconidin: $C^{23}H^{26}N^2O^4$, ist eine Base, welche das Cusconin und das Aricin in der Cuscochinarinde begleitet. Es bildet eine blaßgelbe, amorphe, mehr oder minder harzartige Masse. Auch das mit dem Cusconidin isomere Concusconidin bildet nur ein gelblichweißes, amorphes, bei 124° schmelzendes Pulver (Hesse).

Cuscamin und **Cuscamidin** sind in der Rinde von *Cinchona Pelletierana*, welche im Äußeren der Cuscochina gleicht, enthalten. Das Cuscamin kristallisiert in farblosen, platten, bei 218° schmelzenden Prismen, welche sich leicht in Äther, Chloroform und heißem Alkohol lösen. Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure lösen es mit gelber, molybdänsäurehaltige Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe auf. Es ist eine sehr schwache Base. Das Cuscamidin ist dem Cusconidin sehr ähnlich, von dem es sich nur dadurch unterscheidet, daß es durch Salpetersäure schon in sehr verdünnter Lösung gefällt wird, wogegen dies beim Cusconidin erst in konzentrierter Lösung der Fall ist (Hesse).

Javanin ist ein Alkaloid der Rinde von *Cinchona Calisaya var. javanica* genannt worden, welches sich aus Wasser allmählich in rhombischen Blättchen abscheidet. Von verdünnter Schwefelsäure wird es mit intensiv gelber Farbe gelöst. In junger Calisayarinde von Bolivia scheint neben festen Alkaloiden

auch eine flüssige, in dem Geruch an Chinolin erinnernde Base vorhanden zu sein (Hesse).

Cinchamidin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Hydrocinchonidin), findet sich in den Mutterlaugen von der Cinchonidindarstellung (Hesse). Es bildet, aus verdünntem Alkohol kristallisiert, farblose Blättchen und glatte Nadeln, aus starkem Alkohol kristallisiert, kurze, dicke Prismen, die bei 230° schmelzen. Es löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr schwer in Äther. Es besitzt alkalische Reaktion und dreht in alkoholischer Lösung den polarisierten Lichtstrahl nach links. Das Cinchamidin zeichnet sich durch große Beständigkeit gegen Kaliumpermanganatlösung aus, es bleibt daher unverändert zurück, wenn verdünnte Chamäleonlösung bei niedriger Temperatur auf Rohcinchonidin einwirkt. Die Salze des Cinchamidins sind kristallisierbar; sie zeichnen sich durch intensiv bitteren Geschmack aus. Ihre Lösungen fluoreszieren nicht und geben keine Thalleiochinreaktion (s. S. 1761).

Hydrochinin: $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2\,H^2O$, ist in den Mutterlaugen der Chininfabrikation enthalten (Hesse). Dasselbe wird durch Ammoniak aus seinen Salzlösungen in weißen, amorphen, bald kristallinisch werdenden Flocken gefällt, die bei 172° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol und Äther. Seine Lösung in verdünnter Schwefelsäure ist linksdrehend; sie zeigt blaue Fluoreszenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Es widersteht der Einwirkung von Kaliumpermanganat in saurer Lösung auf längere Zeit. Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150° wird das Hydrochinin in Chlormethyl und Hydrocupreïn: $C^{19}H^{24}N^2O^2$ (Schmelzp. 168 bis 170°), gespalten. Mit Säuren verbindet sich das Hydrochinin zu gut kristallisierenden Salzen, die im allgemeinen leichter löslich sind als die entsprechenden Chininsalze. Das Hydrochininsulfat: $2\,C^{20}H^{26}N^2O^2, H^2SO^4$, kristallisiert mit 6 und 8 Mol. H^2O in kurzen Prismen, die wasserfrei sich in 348 Tln. kalten Wassers lösen. Auf 140° erhitzt, geht es in das Sulfat des amorphen Hydrochinicins: $C^{20}H^{26}N^2O^2$, über. Hydrochininhydrochlorid: $C^{20}H^{26}N^2O^2$, $HCl + 2\,H^2O$, bildet leicht lösliche Nadeln.

Hydrochinidin: $C^{20}H^{26}N^2O^2 + 2^1/_2\,H^2O$ (Hydroconchinin), welches in den Mutterlaugen von der Chinidindarstellung enthalten ist, bildet leicht verwitternde, bei 168° schmelzende Prismen, welche sich leicht in heißem Alkohol und in Chloroform, weniger leicht in Äther lösen. Die Auflösung der Base in verdünnter Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz und liefert mit Chlorwasser und Ammoniak eine Grünfärbung. Von dem Chinidin unterscheidet es sich besonders durch seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat (Boehringer, Forst, Hesse).

Über das Hydrocinchonin: $C^{19}H^{24}N^2O$ (Cinchotin), welches in den Cinchoninmutterlaugen und in der Rinde der *China cuprea* vorkommt, siehe S. 1790.

Cupreïn: $C^{19}H^{22}N^2O^2 + 2\,H^2O$ oder $C^{19}H^{20}(OH)^2N^2$, kommt neben Chinin in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) vor. Dasselbe unterscheidet sich von dem Chinin nur dadurch, daß es im Chinolinkern an Stelle der Gruppe $O.CH^3$ die Gruppe OH enthält. Das Cupreïn kristallisiert aus Äther in konzentrisch gruppierten Prismen, die wasserfrei bei 198° schmelzen. Es löst sich sehr schwer in Äther und in Chloroform, leichter in Alkohol. Letztere Lösung besitzt stark alkalische Reaktion und dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Auf Zusatz von Eisenchlorid färbt sich die alkoholische Lösung rotbraun, auf Zusatz von Chlorwasser und Ammoniak grün. Die Salze des Cupreïns lösen sich in heißem Wasser mit gelber Farbe (Paul, Cownley, Hesse, Oudemans).

Wird das Cupreïn in methylalkoholischer Lösung mit Natrium in berechneter Menge zusammengebracht und diese Lösung alsdann mit Jodmethyl erhitzt, so geht es in das mit dem Chinin identische Methylcupreïn: $C^{19}H^{20}(OH)(O.CH^3)N^2$, über. Jodäthyl, Jodpropyl usw. wirken in ähnlicher Weise, und können hierdurch Homologe des Chinins: Chinäthylin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^2H^5)N^2$, Chinpropylin: $C^{19}H^{20}(OH)(O.C^3H^7)N^2$, usw. dargestellt werden (Grimaux, Arnaud).

Das sogenannte Homochinin: $C^{20}H^{24}N^2O^2 + C^{19}H^{22}N^2O^2 + 4H^2O$, welches nicht als ein eigentliches Chinaalkaloid, sondern nur als eine Verbindung von Chinin und Cupreïn zu betrachten ist, ist in der *China cuprea* (*Remigia pedunculata*) enthalten, bzw. wird daraus gewonnen. Es kristallisiert aus wasserhaltigem Äther teils in glatten Prismen, teils in Blättchen. Es schmilzt bei 177°. In Alkohol und in Chloroform ist es leicht löslich, schwer löslich in Äther. Es löst sich in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Fluoreszenz und färbt sich mit Chlorwasser und Ammoniak grün. Linksdrehend. Mit Säuren bildet das Homochinin neutrale und saure Salze, die etwas löslicher sind als die entsprechenden Chininsalze.

O. Hesse bezeichnet als Homochinin das direkt wasserfrei kristallisierte (s. S. 1757), bei 174,7° schmelzende Chinin (Chininanhydrid).

Cinchonamin: $C^{19}H^{24}N^2O$, ist ein giftig wirkendes, in der Rinde von *Remigia Purdieana* enthaltenes Alkaloid (Arnaud, Hesse). Es bildet farblose, glänzende, bei 185° schmelzende Prismen, welche sich bei 27° in 100 Tln. Äther und in 31,6 Tln. Alkohol von 90 Proz. lösen. Diese Lösungen sind rechtsdrehend. Die Salze des Cinchonamins, von denen das Nitrat durch besondere Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist, sind kristallisierbar. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cinchonamin allmählich mit rötlichgelber, konzentrierte Salpetersäure mit intensiv gelber Farbe auf. Das Nitrat des Cinchonamins ist sehr schwer löslich in Wasser. Froehdesches Reagens wird durch Cinchonamin zunächst tiefblau, jedoch alsbald smaragdgrün gefärbt.

Chairamin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in der Rinde von *Remigia Purdieana* neben den damit isomeren Alkaloiden: Conchairamin, Chairamidin und Conchairamidin, enthalten (Hesse). Das Chairamin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in zarten, weißen Nadeln, die wasserhaltig bei 140°, wasserfrei bei 233° schmelzen. Es löst sich leicht in Äther und in Chloroform, schwer in Alkohol zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. Reine und molybdänsäurehaltige Schwefelsäure lösen das Chairamin zunächst farblos, allmählich wird die Lösung jedoch intensiv grün.

Conchairamin: $C^{22}H^{26}N^2O^4$, kristallisiert aus Alkohol in glänzenden Prismen: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + C^2H^5.OH + H^2O$. Von Wasser und Alkohol befreit (bei 110°), schmilzt die Base gegen 120°. Sie löst sich leicht in heißem Alkohol, Äther und Chloroform zu rechtsdrehenden Flüssigkeiten. In reiner und in molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure löst sich das Conchairamin mit bräunlicher, bald dunkelgrün werdender Farbe.

Chairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, ist ein amorphes, weißes Pulver, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol. Es schmilzt bei 124 bis 128°. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelblicher, allmählich dunkelgrün werdender Farbe. Sehr schwach rechtsdrehend.

Conchairamidin: $C^{22}H^{26}N^2O^4 + H^2O$, bildet zarte, weiße, bei 114 bis 115° schmelzende Nadeln, die sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform,

Benzol und Aceton löslich sind. Linksdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelgrüner Farbe.

Die Rinde von *Pseudochina africana* enthält ein kristallisierbares, in Äther unlösliches, linksdrehendes Alkaloid: $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$, und eine, bisher im kristallisierten Zustande nicht erhaltene, in Äther lösliche Base, welche ein in Wasser schwer lösliches, optisch inaktives Hydrochlorid bildet.

Das Alkaloid $C^{21}H^{26}N^{2}O^{3}$ zeigt mit dem Yohimbin (s. dort) große Ähnlichkeit. Zu dessen Darstellung kocht man die Rinde mit stark verdünnter Schwefelsäure aus, fällt den Auszug mit Soda, löst den Niederschlag in siedendem Essigäther und fällt aus der genügend konzentrierten Lösung das Alkaloid mit Äther. In der Mutterlauge findet sich ein zweites, amorphes Alkaloid. Das durch Äther fällbare Alkaloid kristallisiert aus absolutem Alkohol in farblosen, lichtempfindlichen, hexagonalen Blättchen, die unter 200^{0} schmelzen. Die Masse erstarrt dann wieder, um bei 241 bis 242^{0} von neuem zu schmelzen. Linksdrehend. Beim Kochen mit Natriumäthylat in alkoholischer Lösung geht das Alkaloid in eine Säure: $C^{20}H^{24}N^{2}O^{3} + H^{2}O$ bzw. $C^{20}H^{24}N^{2}O^{3}$, über. Dieselbe kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, feinen, oberhalb 300^{0} schmelzenden Nadeln. Diese Säure ist wenig löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Die Salze des Alkaloids sind kristallisierbar. Es löst sich in reiner Schwefelsäure zunächst farblos; fügt man ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so bedeckt sich die Lösung mit einem schwarzen Überzuge. Beim Bewegen treten dunkelblaue Streifen auf (E. Fourneau).

Cincholin: $C^{10}H^{21}N$, ist von Hesse eine aus den Mutterlaugen von der Chininsulfatdarstellung gewonnene Base genannt worden, welche jedoch in den Chinarinden nicht präexistiert, sondern erst durch die als Extraktionsmittel angewendeten Paraffinöle in jene Mutterlaugen gelangt.

Chinioidin.

Chinioidinum.

Geschichtliches. Mit dem Namen „Chinioidin“ bezeichnete Sertürner ein amorphes Alkaloid, welches von ihm i. J. 1828 auf einem sehr umständlichen Wege aus der Rinde von *Cinchona Calisaya* dargestellt wurde. Gegenwärtig belegt man mit diesem Namen eine braune, harzartige, aus den letzten Mutterlaugen der Chininfabrikation abgeschiedene Masse, welche im wesentlichen aus einem Gemenge amorpher Chinabasen besteht.

Darstellung. Nachdem bei der Darstellung des Chininsulfats aus den Mutterlaugen die Sulfate des Cinchonins, Cinchonidins und Chinidins möglichst abgeschieden sind, scheidet man die in der braunen Flüssigkeit noch enthaltenen Basen, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Natronlauge ab, sammelt den harzartigen Niederschlag und befreit ihn durch wiederholtes Auskneten mit heißem Wasser von Farbstoffen und anderen in Wasser löslichen Substanzen. Durch Auflösen der auf diese Weise gewonnenen Masse in verdünnter Salzsäure, Filtrieren der erzielten Lösung und abermaliges Ausfällen der Basen mit Natronlauge kann das Rohchinioidin weiter gereinigt werden. Schließlich wird dasselbe bei gelinder Wärme geschmolzen und in Tafeln oder in Stangen geformt.

Eine weitere Reinigung des Chinioidins kann nach de Vrij in folgender Weise bewirkt werden: 324 Tle. käuflichen Chinioidins werden in 1670 Tln. verdünnter Schwefelsäure gelöst (50 Tle. Schwefelsäure, 1620 Tle. Wasser), die Lösung nach dem Erhitzen mit Natronhydrat schwach alkalisch gemacht und dann mit einer konzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat

versetzt (auf 3 Tle. Chinioidin 1 bis 6 Tle. Natriumthiosulfat). Sobald der ausgeschiedene dunkelbraune Sirup sich an Menge nicht weiter vermehrt, gießt man die darüber stehende klare Flüssigkeit ab, wäscht mit etwas heißem Wasser nach und versetzt alsdann diese wässerigen Flüssigkeiten, nach dem Erhitzen, mit überschüssiger Natronlauge. Das gereinigte Chinioidin wird hierdurch als eine gelbliche, klebrige Masse ausgeschieden, die nach sorgfältigem Auswaschen mit heißem Wasser schließlich im Wasserbade zu trocknen ist.

Eigenschaften. Das Chinioidin bildet braune oder schwarzbraune, spröde, harzartige Massen mit glänzendem, muscheligem Bruch. Beim Zerreiben wird es elektrisch und liefert ein hellbraunes, sich leicht zusammenballendes Pulver. Erwärmt, erweicht es meist schon unterhalb 100°. In Alkohol, Chloroform und in verdünnten Säuren ist es leicht und vollständig löslich; in kaltem Wasser ist es unlöslich. Die alkoholische Lösung zeigt alkalische Reaktion. Die Lösung des Chinioidins in verdünnten Säuren wird durch Zusatz leicht löslicher Salze, wie z. B. von Chlornatrium und Natriumnitrat, gefällt; es scheidet sich hierbei harzartiges, amorphes Chinioidinsalz ab, während die Salze der etwa vorhandenen kristallisierbaren Alkaloide größtenteils gelöst bleiben. Fügt man zur salzsauren oder zur alkoholischen Lösung des Chinioidins Chlorwasser und dann Ammoniak, so tritt eine intensive Grünfärbung ein. Wird es mit Wasser gekocht, so schmilzt es zu einer braunen, dicken Flüssigkeit; gleichzeitig gehen geringe Mengen davon in Lösung. Beim Erkalten, ebenso auf Zusatz von Natronlauge, trübt sich daher die wässerige Flüssigkeit infolge der Wiederabscheidung der in Lösung gegangenen Basen. Mit Jod und Schwefelsäure geht das Chinioidin eine dem Herapathit (s. S. 1770) ähnliche, jedoch in kaltem Alkohol leicht lösliche (1 : 6) Verbindung ein. Da die alkoholische Lösung des Chinioidinherapathits mit sehr geringen Mengen sauren Chininsulfats einen Niederschlag von Chininherapathit gibt, so benutzte man dieselbe früher bisweilen als Reagens auf Chinin.

Zur Darstellung einer derartigen Chinioidinherapathitlösung werden 2 Tle. Chinioidinsulfat (s. unten) in 8 Tln. 5 proz. Schwefelsäure gelöst und zu der klaren Flüssigkeit eine aus 1 Tl. Jod und 2 Tln. Jodkalium in 100 Tln. Wasser bestehende Lösung langsam und unter beständigem Umrühren zugesetzt. Der flockige Niederschlag ballt bei schwach erhöhter Temperatur zu einer harzartigen Masse zusammen. Letztere wird mit warmem Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann 1 Tl. davon unter Erwärmen in 6 Tln. Alkohol von 90 bis 91 Proz. gelöst. Nach dem Erkalten wird die erzielte Lösung filtriert, eingedampft, der Rückstand in 5 Tln. kalten Alkohols von 90 bis 91 Proz. gelöst, die Flüssigkeit abermals filtriert und alsdann als Reagens verwendet.

Das gegenwärtig im Handel befindliche Chinioidin besteht fast nur aus den amorphen Basen, welche in den Chinarinden enthalten sind; die kristallisierbaren Alkaloide werden durch die heutigen, vervollkommneten Fabrikationsmethoden bis auf geringe Reste vor der Abscheidung des Chinioidins isoliert. Nach Hesse besteht die Hauptmenge des Chinioidins aus einem Gemenge von amorphem Diconchinin und Dicinchonin (s. S. 1788 und 1794); gleichzeitig sind in demselben wechselnde Mengen von Chinicin und Cinchonicin, den amorphen Umsetzungsprodukten des Chinins, Chinidins, Cinchonins und Cinchonidins, welche im Laufe der Fabrikation gebildet werden, enthalten.

Das Chinioidin findet als ein billiges Fiebermittel arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des Chinioidins ergibt sich zunächst durch die äußere Beschaffenheit und durch die vollständige Löslichkeit in Alkohol von 70 Proz. und in Chloroform. Mit kochendem Wasser angerieben, liefere es ein farbloses Filtrat, welches durch Natronlauge getrübt, jedoch nicht gefärbt wird. Beim Verbrennen hinterlasse es nicht mehr als 0,5 bis 0,7 Proz. einer kupfer- und bleifreien Asche. In einem Gemisch von 1 Tl. Essigsäure und 9 Tln. Wasser löse sich 1 Tl. Chinioidin bei gewöhnlicher Temperatur bis auf einen sehr geringen Rückstand auf.

Chinioidinsulfat, bereitet durch Neutralisation von erwärmter, verdünnter Schwefelsäure mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der erzielten Lösung zur Trockne, bildet nach dem Zerreiben ein gelbbraunes, in Wasser leicht lösliches, schwach sauer reagierendes Pulver. Häufig wird dieses Präparat durch direktes Eindampfen der bei der Chininsulfatfabrikation resultierenden, von kristallisierbaren Sulfaten möglichst befreiten Mutterlauge gewonnen.

Von anderen Salzen des Chinioidins sind noch das salzsaure, das citronensaure und das gerbsaure zeitweilig arzneilich angewendet worden. Das salzsaure Chinioidin entspricht in seiner Herstellung und in seinen Eigenschaften dem schwefelsauren Salz. Das citronensaure Chinioidin wird bereitet durch Neutralisation erwärmter Citronensäurelösung (1 : 10) mit gepulvertem Chinioidin und Eindampfen der filtrierten Lösung zur Trockne. Dasselbe bildet ein bräunliches, in Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver. Das gerbsaure Chinioidin wird entsprechend dem Chinintannat dargestellt. Es bildet eine gelbbraune, amorphe, in Wasser nahezu unlösliche Masse.

Unter der Bezeichnung „Quinetum" kommt ein dem Chinioidin ähnliches Gemisch von Chinabasen im Handel vor.

Angosturaalkaloide.

Cusparin, Galipin, Cusparidin, Galipidin, Cuspareïn.

Die Rinde der in Columbien einheimischen Rutacee *Galipea Cusparina* oder *Cusparia trifoliata*, die Angosturarinde, enthält 1,8 Proz. Alkaloide im freien, und etwa 0,6 Proz. Alkaloide im gebundenen Zustande. Von diesen Alkaloiden sind das Cusparin und Galipin zuerst von Körner und Böhringer isoliert und später von Beckurts, welcher das Cusparidin und Galipidin noch entdeckte, eingehender untersucht worden. Zur Darstellung dieser Basen erschöpft man die Rinde durch Perkolation mit Äther, destilliert die Hauptmenge des Äthers von diesen Auszügen ab und schüttelt den Rückstand wiederholt mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Die durch Erwärmen geklärten sauren Auszüge werden hierauf filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Lassen sich durch erneutes Eindampfen keine Kristallisationen mehr erzielen, so versetzt man die Mutterlaugen mit starker Salzsäure im Überschuß, wodurch Galipidinhydrochlorid kristallinisch ausgeschieden wird. Die auf diese Weise isolierten Salze werden alsdann, zur Isolierung der freien Basen, mit Natronlauge zerlegt und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird schließlich einer oft wiederholten Umkristallisation aus einem Gemisch von Petroleumäther und Ligroin unterworfen, wodurch es allmählich gelingt, die Alkaloidgemische in vier Basen: Cusparin (Schmelzp. 90,5°), Cusparidin (Schmelzp. 78°), Galipin (Schmelzp. 115°) und Galipidin (Schmelzp. 113°) zu zerlegen. Von diesen Alkaloiden sind Cusparin und Galipin in reichlicher, Cusparidin und Galipidin in geringer Menge in der Angosturarinde enthalten (Beckurts, Nehring).

Aus dem schließlich restierenden Gemisch amorpher Basen ist es später Beckurts und G. Frerichs durch Ausziehen mit leicht siedendem Petroleumäther gelungen, ein weiteres Alkaloid, das Cuspareïn (Schmelzp. 57°), zu isolieren.

Troeger und O. Müller machten die Beobachtung, daß ein später dargestelltes Angosturarindenextrakt Galipidin und Cusparidin wenig oder gar nicht enthielt. Die Hauptmenge der in diesem Extrakt vorhandenen Alkaloide bestand aus Cusparin neben beträchtlichen Quantitäten von Galipin und Cuspareïn. Ferner wurde daraus ein weiteres, bei 233° schmelzendes, in Nadeln kristallisierendes Alkaloid: $C^{19}H^{15}NO^{4}$, gewonnen.

Cusparin: $C^{20}H^{19}NO^{3}$, bildet feine, farblose Nadeln oder kompakte Warzen, die sich sehr leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol lösen. Mit Säuren liefert es farblose, in Wasser schwer lösliche Salze. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schmutzig roter, alsdann in Kirschrot übergehender Farbe. Froehdesches Reagens ruft zunächst eine braune Farbe hervor, die bald in Violett, Blaugrün und schließlich in Blau übergeht. Das Cusparin ist eine tertiäre Base, welche eine $O.CH^{3}$-Gruppe enthält. Jodmethyl führt dasselbe in Cusparinmethyljodid: $C^{20}H^{19}NO^{3}.CH^{3}J$, über, welches in gelben, bei 186° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Kalilauge verwandelt letztere Verbindung in Methyl-Cusparin: $C^{20}H^{18}(CH^{3})NO^{3}$; farblose, bei 190° schmelzende Nadeln, die von neuem ein Molekül Jodmethyl addieren. Beim Erhitzen mit der 3- bis 4fachen Menge Harnstoff auf 220 bis 250° geht das Cusparin in Pyrocusparin: $C^{18}H^{15}NO^{3}$, über; weiße, an der Luft bräunlich werdende, bei 250° schmelzende Nadeln. In der Kalischmelze liefern Cusparin und Pyrocusparin Protocatechusäure.

Galipin: $C^{20}H^{21}NO^{3}$, kristallisiert in farblosen, glänzenden Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Petroleumäther sind. Die Salze des Galipins sind hochgelb gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, ebenso rauchende Salpetersäure. Gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat zeigt es eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Strychnin (s. S. 1582). Mit Jodmethyl verbindet sich das Galipin zu gelbem, bei 140° schmelzendem Galipinmethyljodid: $C^{20}H^{21}NO^{3}.CH^{3}J$. Das Galipin enthält drei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird Veratrumsäure (s. S. 1192), Anissäure (s. S. 1186), Ameisensäure und eine stickstoffhaltige, bei 241 bis 247° schmelzende Säure gebildet. Kaliumpermanganat führt das Galipinsulfat bei 40 bis 50° in neutraler Lösung in wenig Veratrumsäure, sowie eine in farblosen, bei 244 bis 246° schmelzenden Nadeln kristallisierende Säure $C^{8}H^{7}NO^{6}$ und in eine bei 262 bis 264° schmelzende, stickstoffhaltige Säure über. Bei Anwendung von weniger Kaliumpermanganat werden Veratrumsäure (s. S. 1192) und andere, bisher nicht näher charakterisierte Säuren gebildet (Troeger, O. Müller).

Cusparidin: $C^{19}H^{17}NO^{3}$, scheidet sich aus Petroleumäther als ein feines, weißes, aus zarten Nadeln bestehendes Kristallmehl aus, welches leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich in Petroleumäther ist. Seine Salze bilden feine, weiße Nadeln, die leichter löslich sind als die des Cusparins, schwerer löslich als die des Galipins und Galipidins. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cusparidin mit schmutzig roter, bald in Kirschrot und schließlich in Grün übergehender Farbe. Das Cusparidinmethyljodid: $C^{19}H^{17}NO^{3}.CH^{3}J$, schmilzt bei 149°.

Galipidin: $C^{19}H^{19}NO^{3}$, bildet weiße, seidenglänzende Blättchen, die sich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, weniger leicht in

Petroleumäther lösen. Die Salze des Galipidins sind im reinen Zustande ungefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure lösen es mit gelber Farbe. Fügt man der Lösung in Schwefelsäure etwas Kaliumdichromat zu, so tritt nach wenigen Minuten eine rotviolette, im auffallenden Lichte blaue Färbung auf. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure in der Wärme liefert Galipidin Veratrumsäure (s. S. 1192), Ameisensäure und andere Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird Protocatechusäure gebildet.

Cuspareïn: $C^{19}H^{19}NO^{2}$, kristallisiert in farblosen, fast ohne Zersetzung flüchtigen Nadeln. Dasselbe vermag sich nicht mit Säuren zu Salzen zu verbinden. Die Lösung des Cuspareïns in verdünnter Schwefelsäure wird durch Zusatz von wenig Eisenchlorid-, Kaliumpermanganat-, Kaliumdichromatlösung, sowie durch verdünnte Salpetersäure tiefrot gefärbt.

Außer obigen kristallisierbaren Alkaloiden enthält die Angosturarinde noch amorphe Basen, sowie $1^1/_2$ Proz. eines aromatisch riechenden und schmeckenden ätherischen Öls (s. S. 1384), sowie Angosturin: $C^{9}H^{12}O^{5}$, einen Bitterstoff, welcher ein weißes, kristallinisches, bei 58^0 schmelzendes, in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in Äther unlösliches Pulver bildet, und ein nicht näher bekanntes Glycosid.

Ipecacuanhaalkaloide.

Emetin, Cephaelin, Psychotrin.

Das „Emetin[1]“ ist im unreinen Zustande zuerst von Pelletier und Magendie (1817), im reineren Zustande von Pelletier und Dumas (1829) dargestellt worden; mit der näheren Untersuchung dieses Basengemisches beschäftigten sich Lefort, F. Wurtz, Glenard, Podwyssotzky, Kunz-Krause, Paul und Cownley u. a. Die in dem „Emetin“ enthaltenen Alkaloide studierten zunächst Paul und Cownley (1893), G. Frerichs und N. de Fuentes Tapis u. a. Das „Emetin“ ist der brechenerregende Bestandteil der verschiedenen, im Handel vorkommenden Sorten der Ipecacuanhawurzel, besonders der Wurzeln von *Cephaëlis Ipecacuanha* (2,5 Proz.), *Viola Ipecacuanha, Jonidium indecorum, Richardsonia scabra, Psychotria emetica, Viola emetica* und vielleicht noch einiger anderer Rubiaceen und Violaceen. Das Vorkommen von Emetin in der Caincawurzel, der Wurzel von *Chiococca racemosa*, ist noch zweifelhaft.

Zur Darstellung des „Emetins“ befreit man die feingepulverte Ipecacuanhawurzel zunächst durch Extraktion in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Äther oder Petroleumäther vollständig von Fett. Das wieder getrocknete Pulver wird hierauf mit so viel Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. versetzt, daß dasselbe gleichmäßig durchfeuchtet ist, jedoch nicht zusammenballt, und alsdann mit Äther in einem Verdrängungsapparat (s. S. 1198) vollständig erschöpft. Der beim Abdestillieren der erhaltenen Auszüge zurückgewonnene Äther kann hierauf zur erneuten Extraktion des Ipecacuanhapulvers verwendet werden. Der Gesamtrückstand, welcher schließlich nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt, ist alsdann in Salzsäure enthaltendem Wasser zu lösen, die Lösung zu filtrieren und mit Ammoniak zu fällen. Der hierdurch erhaltene Alkaloidniederschlag ist schließlich zu sammeln, mit

[1]) Als „Emetin“ bezeichnete man früher ein Gemisch von drei Alkaloiden: Emetin, Cephaelin und Psychotrin. Die für dieses Gemisch aufgestellten Formeln: $C^{20}H^{30}N^{2}O^{5}$ (Reich); $C^{30}H^{44}N^{2}O^{8}$ (Lefort); $C^{28}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Wurtz); $C^{15}H^{22}NO^{2}$ (Glenard); $C^{30}H^{40}N^{2}O^{5}$ (Kunz-Krause), sind daher nur von geringer Bedeutung

Wasser auszuwaschen, scharf abzusaugen oder abzupressen und im Vakuum, bei Abschluß des Lichtes, über Schwefelsäure zu trocknen.

Das auf obige Weise dargestellte „Emetin" bildet ein gelblichweißes, amorphes Pulver, welches im Sonnenlicht rasch eine gelbe Färbung annimmt. Dasselbe löst sich wenig in Wasser (etwa 1 : 1000), leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther, schwer in Petroleumäther und Benzol. Die Lösungen des „Emetins" zeigen schwach alkalische Reaktion und einen herben und zugleich bitteren Geschmack.

Das „Emetin" besteht, wie bereits erwähnt, aus einem Gemisch von Emetin, Cephaelin und Psychotrin. Von diesen Alkaloiden besitzt das Cephaelin eine noch stärker brechenerregende Wirkung als das Emetin, wogegen dem Psychotrin diese Wirkung fehlt. Das Mengenverhältnis dieser drei Alkaloide ist in dem „Emetin", je nach der Art der zur Darstellung desselben verwendeten Ipecacuanhawurzel, ein verschiedenes. In der Carthagena-Ipecacuanhawurzel soll das Emetin zum Cephaelin und zum Psychotrin im Verhältnis von 1 : 1 : 0,2, in der Rio-Ipecacuanhawurzel dagegen von 1 : 0,5 : 0,2 stehen. Von konzentriertem Froehdeschen Reagens (0,1 g Ammoniummolybdat in 1 ccm reiner Schwefelsäure) wird das „Emetin" mit braungrüner Farbe gelöst; fügt man dem Gemisch jedoch rasch einen Tropfen konzentrierter Salzsäure oder ein Körnchen Chlornatrium zu, so tritt alsbald eine tiefblaue Färbung auf.

Die Ipecacuanhawurzel bzw. deren Alkaloide haben wegen ihrer brechenerregenden Wirkung kaum Anlaß zu wirklichen Vergiftungen gegeben. Immerhin ist die Ipecacuanhawurzel von einer gewissen forensischen Bedeutung, da dieselbe bei Intoxikationen als Brechmittel angewendet wird und auch sonst als Arzneimittel dient. Die Ipecacuanhaalkaloide werden der mit Soda alkalisierten Lösung leicht durch Ausschütteln mit Äther oder Chloroform entzogen. Zum Nachweis derselben dienen die allgemeinen Alkaloidreagenzien, sowie das Verhalten gegen Froehdesches Reagens (s. oben).

Zur Trennung der in dem „Emetin" enthaltenen Basen kann man dasselbe, gelöst in Alkohol, in das Hydrobromid verwandeln und dessen Lösung der Kristallisation überlassen. Hierbei scheidet sich Emetinhydrobromid in Kristallen aus, wogegen die Hydrobromide des Cephaelins und Psychotrins nicht kristallisierbar sind. Bei der Darstellung des „Emetins" scheidet sich meist aus der genügend konzentrierten Ätherlösung (s. oben) bereits ein Teil des Cephaelins und Psychotrins in feinen Kristallen aus. Wird dann die ätherische Mutterlauge wiederholt mit Natronlauge geschüttelt, so nimmt dieselbe das Cephaelin auf, während das Emetin in dem Äther gelöst bleibt. Nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung kann derselben, nach Zusatz von Ammoniak, hierauf das Cephaelin durch Ausschütteln mit Äther-Chloroform entzogen werden.

Emetin: $C^{30}H^{44}N^2O^4$, ist eine amorphe, gegen 68^0 schmelzende Base, die am Licht leicht gelbe Farbe annimmt. Dasselbe löst sich wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und in Äther. Die Salze des Emetins sind kristallisierbar. Mit Froehdeschem Reagens liefert es eine schmutzig grüne Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure oder eines Körnchens Chlornatrium in Hellgrasgrün übergeht. Cephaelin liefert unter diesen Bedingungen eine purpurne Färbung, die durch Salzsäure in Blau übergeht, Psychotrin eine dunkle Purpurfärbung, die durch Salzsäure in Blaßgrün verwandelt wird.

Cephaelin: $C^{28}H^{40}N^2O^4$, kristallisiert aus Äther in farblosen, bei 96 bis 98^0 (Paul, Cownley) bzw. bei 119 bis 120^0 (Merck, Frerichs) schmel-

zenden Nadeln, die schwer löslich in Äther, leicht löslich in siedendem Petroleumäther sind. Die Salze des Cephaelins sind nicht kristallisierbar.

Psychotrin ist bisher wenig bekannt. Dasselbe soll leicht zersetzlich sein und sich kaum in Äther und Petroleumäther lösen.

Bestimmung des Emetingehalts der *Radix Ipecacuanhae.* 12 g fein gepulverte Brechwurzel übergießt man in einem Arzneiglase mit 90 g Äther und 30 g Chloroform, sowie nach kräftigem Umschütteln mit 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2) und 5 g Wasser, und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen. Nach vollständiger Klärung filtriert man 60 g (= 6 g Brechwurzel) der Chloroformäthermischung durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert die Flüssigkeit vollständig ab. Den Rückstand erwärmt man mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), filtriert die Lösung durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Scheidetrichter (I), wiederholt das Ausziehen des Rückstandes noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter und wäscht das Kölbchen und das Filter gut mit Wasser nach. Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann 10 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt, schüttelt die Chloroformäthermischung noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je 2 Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres wiederholt mit Wasser nach und verdünnt das Filtrat mit Wasser bis zu 100 ccm. Von dieser Lösung mißt man 50 ccm (= 3 g Brechwurzel) ab, fügt etwa 50 ccm Wasser und die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist hinzu und läßt unter kräftigem Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine stark gelbe, beim weiteren kräftigen Umschwenken rasch in Bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat.

Zur Erzielung dieser Färbung dürfen höchstens 2,6 ccm Lauge erforderlich sein, so daß mindestens 2,4 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 1,99 Proz. Alkaloiden entspricht (1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure = 0,02482 g Alkaloide, berechnet auf Emetin: $C^{30}H^{44}N^2O^4$, Hämatoxylin als Indikator).

Gutes Ipecacuanhawurzelpulver enthält mindestens 2 Proz. Alkaloide.

Bestimmung des Emetingehalts der *Tinctura Ipecacuanhae.* 50 g Brechwurzeltinktur dampft man in einem gewogenen Schälchen auf 10 g ein, bringt diesen Rückstand unter Nachspülen mit 5 g absolutem Alkohol in ein Arzneiglas, gibt 20 g Chloroform und 50 g Äther, sowie nach kräftigem Durchschütteln 5 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Schälchens benutzt wurden, hinzu und läßt die Mischung unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Nach vollständiger Klärung filtriert man 50 g des Chloroformäthergemisches (= 33,33 g Brechwurzeltinktur) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen und destilliert etwa $^2/_3$ davon ab. Den erkalteten Rückstand bringt man in

einen Scheidetrichter (I), spült das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm eines Gemisches aus 2 Tln. Chloroform und 5 Tln. Äther nach, gießt auch diese Flüssigkeiten in den Scheidetrichter und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach. Mit letzterer schüttelt man hierauf die vereinigten Chloroformäthergemische nach Zusatz von noch so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der sauren Flüssigkeit schwimmt, zwei Minuten lang kräftig, läßt nach erfolgter Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), die zuvor zum weiteren Nachspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort 2 Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform in derselben Weise. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man 50 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 500 ccm fassende Flasche aus weißem Glas, schüttelt das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je zwei Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres wiederholt mit Wasser nach und verdünnt das Filtrat mit Wasser bis zu etwa 100 ccm.

Hierauf fügt man die frisch bereitete Lösung eines Körnchens Hämatoxylin in 1 ccm Weingeist, sowie 50 ccm Wasser zu und läßt unter kräftigem Umschwenken so lange $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zufließen, bis die Mischung eine stark gelbe, beim weiteren kräftigen Umschwenken rasch in Bläulichviolett übergehende Färbung angenommen hat. Zur Erzielung dieser Färbung dürfen höchstens 2,4 ccm Lauge erforderlich sein, so daß mindestens 26 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 0,194 Proz. Alkaloiden, berechnet auf Emetin: $C^{30}H^{44}N^2O^4$, entspricht (1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,002482 g Emetin, Hämatoxylin als Indikator).

Gute *Tinctura Ipecacuanhae* enthält wenigstens 0,2 Proz. Alkaloide.

Die Bestimmung des Emetingehalts im *Vinum Ipecacuanhae* ist ebenso auszuführen, wie die in der *Tinctura Ipecacuanhae.*

Basen der Granatwurzelrinde.

Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin, Methylpelletierin, Isomethylpelletierin.

Die Rinde der Wurzel und des Stammes von *Punica Granatum*, welche als Bandwurmmittel arzneiliche Verwendung findet, enthält nach den Untersuchungen von Tanret (1878) vier flüchtige, als Pelletierin, Isopelletierin, Pseudopelletierin und Methylpelletierin oder auch als Punicin, Isopunicin, Pseudopunicin und Methylpunicin bezeichnete Alkaloide, von denen drei flüssig sind und eins fest ist. Diesen vier Alkaloiden ist von Piccini (1899) noch eine weitere flüssige Base, das Isomethylpelletierin, hinzugefügt worden. Näher untersucht wurden die Granatrindenbasen, besonders das Pseudopelletierin, von Ciamician und Silber, Piccini, Willstätter u. a. Zur Darstellung dieser, 0,5 und mehr

Prozent der Granatrinde betragenden Basen extrahiert man die gepulverte, mit Kalkmilch vermischte Granatwurzelrinde, am geeignetsten in einem Verdrängungsapparat, mit Wasser, schüttelt den filtrierten Auszug wiederholt mit Chloroform aus und entzieht letzterem die aufgenommenen Basen durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure. Um aus diesem Gemisch von Sulfaten die einzelnen Alkaloide voneinander zu scheiden, versetzt man deren Lösung mit überschüssigem Natriumbicarbonat und schüttelt sie von neuem mit Chloroform (A), welches unter diesen Bedingungen nur Pseudopelletierin und Methylpelletierin auflöst, aus. Nach vollständiger Entfernung dieser beiden Basen macht man die rückständige Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch und wiederholt das Ausschütteln mit Chloroform (B), welches alsdann das Pelletierin und das Isopelletierin aufnimmt. Die weitere Trennung von Pseudopelletierin und Methylpelletierin wird derartig bewirkt, daß man den Chloroformauszug zunächst mit verdünnter Schwefelsäure schüttelt, die hierdurch erhaltene Lösung mit einer zur vollständigen Sättigung ungenügenden Menge Alkali versetzt und sie alsdann abermals mit Chloroform ausschüttelt. Bei dieser Operation wird nur das Methylpelletierin vom Chloroform aufgenommen, wogegen das Pseudopelletierin in dem Rückstand verbleibt. Um das Methylpelletierin jedoch im völlig reinen Zustande zu erhalten, ist es nötig, diese Operation so oft zu wiederholen, bis das optische Drehungsvermögen dieser Base ein konstantes geworden ist. Schließlich ist das Alkaloid aus der Lösung seines Sulfats durch Ätzkali abzuscheiden, über Ätzkali zu trocknen und im Wasserstoffstrom zu destillieren. Das Pseudopelletierin wird aus den von Methylpelletierin befreiten Lösungen durch überschüssiges Ätzkali abgeschieden und durch Äther ausgeschüttelt. Beim freiwilligen Verdunsten des Ätherauszuges scheidet es sich in Kristallen aus, die durch Umkristallisation aus Äther zu reinigen sind.

Das Pelletierin wird vom Isopelletierin in der Weise getrennt, daß man das Sulfatgemisch, welches durch Ausschütteln des Chloroformauszuges (B) mit verdünnter Schwefelsäure resultiert, zur Trockne verdampft und den Verdampfungsrückstand auf dicken Lagen von Fließpapier ausbreitet. Beim Liegenlassen an der Luft zerfließt das Isopelletierinsulfat und wird daher von dem Papier eingesogen, dagegen bleibt das luftbeständige Pelletierinsulfat als kristallinische Masse auf dem Papier zurück. Zur Abscheidung der freien Basen zersetzt man die voneinander getrennten Sulfate durch Kalilauge, entwässert die Alkaloide durch geschmolzenes Ätzkali und destilliert sie endlich bei vermindertem Druck oder im Wasserstoffstrom.

Das **Pelletierin**: $C^8H^{15}NO$ (Punicin), mit diesem Namen zu Ehren des um die Entdeckung und die Kenntnis der Alkaloide hochverdienten Chemikers Pelletier belegt, ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, welche bei Berührung mit der Luft begierig Sauerstoff absorbiert und infolgedessen unter Braunfärbung verharzt. Es besitzt alkalische Reaktion und einen eigentümlichen, gewürzhaft-narkotischen Geruch. Obschon es bei gewöhnlichem Druck erst bei 195°, unter 100 mm Druck bei 125° siedet, so verdampft es doch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur und bildet daher bei der Berührung mit Salzsäuredämpfen weiße Nebel. Sein spez. Gew. beträgt bei 0° 0,988. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 20 Tln. Wasser; von Äther, Alkohol und Chloroform wird es in jedem Mengenverhältnis gelöst. Die freie Base vermag etwa ihr gleiches Gewicht Wasser zu lösen. Das Pelletierin hat stark basische Eigenschaften; es neutralisiert die Säuren vollständig und fällt viele Metallsalze. Die Salze des Pelletierins sind meist zerfließlich. Das Sulfat besitzt das Rotationsvermögen $[\alpha]_D = -30^0$; bei 100° verliert die freie Base ihr Rotationsvermögen.

Das schwefelsaure und das gerbsaure Pelletierin werden als Bandwurmmittel arzneilich angewendet. Die käuflichen Präparate bestehen jedoch aus einem Gemisch der Salze der verschiedenen Granatwurzelrindenbasen.

Pelletierinsulfat: $(C^8H^{15}NO)^2H^2SO^4$, bildet im reinen Zustande eine weiße, kristallinische, nicht hygroskopische Masse, welche sehr leicht in Wasser löslich ist. Bei Berührung mit der Luft, sowie beim Verdampfen seiner Lösung nimmt es leicht saure Reaktion und gelbbraune Farbe an. Pelletierinhydrochlorid: $C^8H^{15}NO, HCl$, ist eine weiße, kristallinische, hygroskopische Masse. Mit Platinchlorid liefert es ein kristallisierbares Doppelsalz.

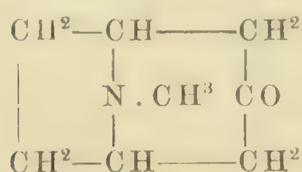
Pelletierintannat wird erhalten durch Fällung der Lösung von 1 Tl. Pelletierinsulfat mit 3,3 Tln. Gerbsäure, deren Lösung zuvor mit Ammoniak genau neutralisiert ist. Dasselbe bildet eine gelbbraune, amorphe Masse, welche schwer in Wasser, leicht in verdünnten Säuren löslich ist. Das käufliche Pelletierintannat besteht gewöhnlich aus einem Gemisch der Tannate der verschiedenen, in der Granatrinde enthaltenen Basen. Dasselbe wird gewonnen, indem man das bei der Pelletierindarstellung (s. oben) zunächst resultierende Sulfatgemisch mit Ätzkalilauge versetzt, die freien Basen mit Chloroform ausschüttelt und den nach dem Abdestillieren verbleibenden öligen Rückstand (1 Tl.) mit Tannin (3 Tln.), welches in Alkohol gelöst ist, bei mäßiger Wärme eintrocknet.

Isopelletierin: $C^8H^{15}NO$ (Isopunicin), ist eine optisch-inaktive Flüssigkeit, welche in ihren Eigenschaften dem Pelletierin äußerst ähnlich ist. Der Siedepunkt, das spez. Gew. und die Löslichkeitsverhältnisse desselben stimmen mit denen des Pelletierins überein.

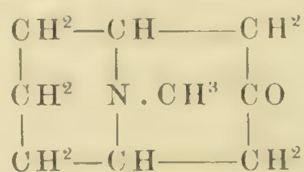
Methylpelletierin: $C^9H^{17}NO$ (Methylpunicin), bildet eine farblose, bei 215° siedende Flüssigkeit, welche bei 12° sich in der 25fachen Menge Wasser löst. In Alkohol, Äther und Chloroform ist es leicht löslich. Seine Salze sind sehr hygroskopischer Natur. Das Hydrochlorid ist rechtsdrehend; $[\alpha]_D = +22°$.

Isomethylpelletierin: $C^9H^{17}NO$ (Isomethylpunicin), hinterbleibt beim Umkristallisieren des Pseudopelletierins aus Petroleumäther als eine ölige Masse, die durch fraktionierte Destillation in ein farbloses, stark alkalisch reagierendes, bei 114 bis 117° (28 mm Druck) siedendes Liquidum verwandelt werden kann. Dasselbe unterscheidet sich von dem Methylpelletierin durch seine Mischbarkeit mit Wasser. Das Isomethylpelletierin ist eine tertiäre Base von Ketoncharakter.

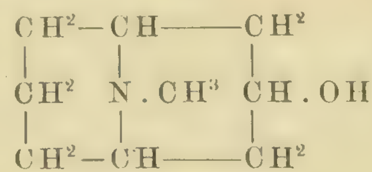
Pseudopelletierin: $C^9H^{15}NO + 2H^2O$ oder $C^8H^{12}ON.CH^3 + 2H^2O$ (Pseudopunicin, Granatonin), findet sich besonders in der Rinde des Stammes, weniger in der der Wurzel. Es bildet farblose, bei 48° schmelzende Kristalle, welche sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther lösen. Es siedet bei 246°. Seine Salze sind meist kristallisierbar. Inaktiv. Das Pseudopelletierin ist eine tertiäre Base, welche gleichzeitig Ketoncharakter besitzt. Das Pseudopelletierin ist homolog mit dem Pseudotropin (s. S. 1650):



Pseudotropin



Pseudopelletierin



Granatolin.

Das Additionsprodukt des Pseudopelletierins mit Jodmethyl: $C^9H^{15}NO.CH^3J$, zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ und ein bei 197° siedendes Öl: $C^8H^{10}O$ (Dihydroacetophenon), welches bei der

Oxydation Phenylglyoxylsäure: $C^6H^5 . CO—CO . OH$ (s. S. 1141), liefert. Durch Natrium wird das Pseudopelletierin in alkoholischer Lösung in Granatolin: $C^8H^{13}(OH)N . CH^3$ (s. S. 1810), verwandelt, weiße, federartige, bei 100° schmelzende Kristalle. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 140° geht das Granatolin in das Homologe des Tropidins (s. S. 1649), das flüssige, bei 186° siedende Granatenin: $C^8H^{12}N . CH^3$, bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO^4$ in das, in farblosen, bei 134° schmelzenden Nadeln kristallisierende Norgranatolin: $C^8H^{13}(OH)NH$, über. Letzteres liefert bei der Destillation mit Zinkstaub Pyridin: C^5H^5N. Das Granatolin steht in naher Beziehung zum Tropin (s. S. 1649); es ist das höhere Homologe desselben. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Granatolin in das Homologe der Tropinsäure (s. S. 1650), die Granatsäure: $C^5H^8N . CH^3 <^{CH^2-CO . OH}_{CO . OH}$, über; farblose, prismatische Kristalle, die bei 270° schmelzen. Durch weiteren Abbau kann die Granatsäure in Korksäure: $C^6H^{12}(CO . OH)^2$, verwandelt werden (Piccinini).

Wird das Granatenin: $C^9H^{15}N$, mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor auf 240° erhitzt, so wird es in Granatanin: $C^9H^{17}N$ oder $C^8H^{14}N . CH^3$, und in Norgranatanin: $C^8H^{14} . NH$, verwandelt. Ersteres bildet eine campherartige, bei 49 bis 50° schmelzende Masse, letzteres weiße, bei 50 bis 60° schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit Zinkstaub geht das salzsaure Norgranatanin in α-Propylpyridin: $C^5H^4(C^3H^7)N$ (s. S. 1506), über. Wird das Granatanin: $C^9H^{17}N$, der erschöpfenden Methylierung (siehe S. 1547) unterworfen, so resultiert der Kohlenwasserstoff C^8H^{12} vom Siedep. 39,5° (16,5 mm Druck).

Die Lösungen der Granatwurzelalkaloide werden zwar durch die allgemeinen Alkaloidreagenzien gefällt, jedoch liefern dieselben sonst keine charakteristischen Farbenreaktionen.

Bestimmung der Alkaloide in der Granatrinde. 12 g fein gepulverte Granatrinde übergießt man in einem Arzneiglase mit 120 g Äther sowie, nach kräftigem Umschütteln, mit 10 ccm einer Mischung aus 1 Tl. Natronlauge von 15 Proz. und 1 Tl. Wasser und läßt das Gemisch unter häufigem, kräftigem Umschütteln drei Stunden lang stehen. Alsdann filtriert man, nach vollständiger Klärung, von der ätherischen Lösung 80 g (= 8 g Granatrinde) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert etwa die Hälfte des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur ab und bringt den erkalteten Rückstand in einen Scheidetrichter (I). Hierauf spült man das Kölbchen noch dreimal mit je 5 ccm Äther nach, gießt auch diesen in den Scheidetrichter und spült dann das Kölbchen mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99) nach. Mit letzterer schüttelt man die vereinigten ätherischen Lösungen zwei Minuten lang kräftig, läßt dann nach vollständiger Klärung die Salzsäure in einen Scheidetrichter (II) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch zweimal in derselben Weise mit je 5 ccm verdünnter Salzsäure (1 + 99), die zuvor zum weiteren Ausspülen des Kölbchens verwendet wurden.

Die vereinigten Salzsäureauszüge versetzt man hierauf mit 5 ccm Chloroform, fügt Natriumcarbonatlösung (1 + 2) bis zur alkalischen Reaktion hinzu und schüttelt das Gemisch sofort zwei Minuten lang kräftig. Nach vollständiger Klärung läßt man das Chloroform in einen Scheidetrichter (III) abfließen und wiederholt das Ausschütteln noch dreimal in derselben Weise mit je 5 ccm Chloroform. Zu den vereinigten Chloroformauszügen fügt man alsdann 40 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure und so viel Äther, daß das Chloroformäthergemisch auf der Salzsäure schwimmt, und schüttelt zwei Minuten lang

kräftig. Nach vollständiger Klärung filtriert man die saure Flüssigkeit durch ein kleines, mit Wasser angefeuchtetes Filter in eine etwa 200 ccm fassende Flasche aus weißem Glase. Hierauf schüttelt man das Chloroformäthergemisch noch dreimal mit je 10 ccm Wasser je zwei Minuten lang, filtriert auch diese Auszüge durch dasselbe Filter, wäscht letzteres noch mit Wasser nach und verdünnt die gesamte Flüssigkeit auf etwa 100 ccm.

Nach Zusatz von so viel Äther, daß dessen Schicht die Höhe von etwa 1 cm erreicht, und 10 Tropfen Jodeosinlösung läßt man alsdann so lange $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge, nach jedem Zusatz die Mischung kräftig umschüttelnd, zufließen, bis die untere, wässerige Schicht eine blaßrote Färbung angenommen hat (s. S. 1588). Zur Erzielung dieser Färbung dürfen nach der *Pharm. germ. Ed. V* höchstens 18 ccm $^1/_{100}$-Normal-Kalilauge erforderlich sein, so daß mindestens 22 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure zur Sättigung der vorhandenen Alkaloide verbraucht werden, was einem Mindestgehalt von 0,4 Proz. Granatrindenalkaloiden entspricht (1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,001 48 g Granatrindenalkaloide, Jodeosin als Indikator).

Gute Granatwurzelrinde pflegt 0,5 Proz. Alkaloide zu enthalten.

Bestimmung der Alkaloide im *Extractum Granati fluidum.* 10 g Granatrindenfluidextrakt dampft man in einem gewogenen Schälchen im Wasserbade auf etwa 5 g ein, gibt den Rückstand noch warm in ein Arzneiglas und fügt alsdann 5 g Natriumcarbonatlösung (1 + 2) hinzu, die zuvor in kleinen Portionen zum Ausspülen des Schälchens verwendet wurden. Hierauf versetzt man das Gemisch mit 60 g Äther und läßt es unter häufigem, kräftigem Umschütteln eine Stunde lang stehen. Alsdann filtriert man nach vollständiger Klärung von der ätherischen Lösung 48 g (= 8 g Granatrindenfluidextrakt) durch ein trockenes, gut bedecktes Filter in ein Kölbchen, destilliert etwa die Hälfte des Äthers bei möglichst niedriger Temperatur ab und verfährt sonst, wie oben für *Cortex Granati* angegeben ist.

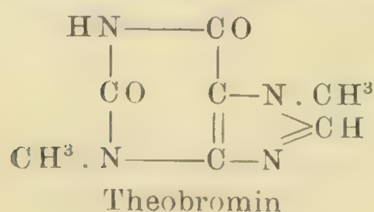
Zur schließlichen Ausschüttelung der Chloroformlösung genügen hier jedoch 20 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure.

Nach der *Pharm. germ. Ed. V* sollen zur Sättigung der in 8 g Granatrindenfluidextrakt enthaltenen Alkaloide mindestens 10,8 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure erforderlich sein, entsprechend einem Mindestgehalt von 0,2 Proz. Granatrindenalkaloiden (1 ccm $^1/_{100}$-Normal-Salzsäure = 0,001 48 g Granatrindenalkaloide, Jodeosin als Indikator).

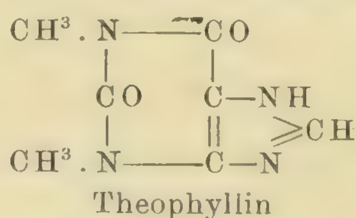
Purinbasen.

Theobromin, Theophyllin, Pseudotheobromin, Paraxanthin (s. S. 871), Coffeïn.

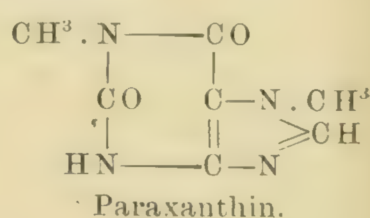
Von diesen Verbindungen, welche nur den Charakter von schwachen Basen tragen, sind die vier ersten als Dimethyl-Xanthine, dagegen ist das Coffeïn als Trimethyl-Xanthin (s. S. 1823) aufzufassen:



Theobromin



Theophyllin



Paraxanthin.

Theobromin: $C^7H^8N^4O^2$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$.

Das Theobromin ist i. J. 1841 von Woskresensky in den Kakaobohnen, den Samen von *Theobroma Cacao*, entdeckt, jedoch erst von Glasson (1847)

näher untersucht worden. Mit dem weiteren Studium des Theobromins beschäftigten sich Maly und Andreasch, E. Schmidt, E. Fischer u. a.

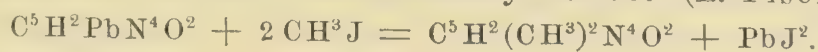
In den Kakaobohnen findet sich das Theobromin vorwiegend in den Cotyledonen (1,4 bis 1,8 Proz.), in etwas geringerer Menge dagegen in den Schalen (0,5 bis 1,3 Proz.). Ein Teil des in den Kakaobohnen vorkommenden Theobromins scheint in denselben in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids vorhanden zu sein. Junge, lufttrockene Kakaoblätter enthalten 0,55 Proz., mittlere Blätter 0,29 Proz. Theobromin, wogegen alte Kakaoblätter fast frei von Theobromin sind (Dekker). Auch in der *Pasta Guarana*, sowie in dem sogenannten Himalayathee (Zöllner) scheint, neben Coffeïn, Theobromin in geringer Menge vorzukommen. Die Colanüsse enthalten, neben Coffeïn, 0,023 Proz. Theobromin (Heckel, Schlagdenhauffen).

Als Umwandlungsprodukt von verfüttertem Coffeïn tritt das Theobromin, neben Methylxanthin, Paraxanthin (s. S. 871) und Theophyllin, im Harn des Hundes auf (M. Krüger).

Darstellung. Behufs Gewinnung des Theobromins befreit man Kakaobohnen oder käufliche Kakaomasse zunächst durch Auspressen möglichst von Fett (s. S. 707), verwandelt die entfettete Masse alsdann in ein feines Pulver, mischt letzteres mit dem halben Gewicht gelöschten Ätzkalks und kocht hierauf das Gemisch in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben so oft mit der 5- bis 6fachen Menge Alkohol von 80 Proz. je eine Stunde lang aus, bis beim Erkalten des Filtrats keine Ausscheidung von Theobromin mehr erfolgt. Nach dem Erkalten der nahezu farblosen Filtrate scheidet sich bereits ein beträchtlicher Teil des extrahierten Theobromins als weißes, kristallinisches Pulver ab. Der noch in Lösung gebliebene Rest des Alkaloids scheidet sich nach dem Abdestillieren des zuvor mit Salzsäure schwach angesäuerten Alkohols und schließlichen Eindampfen der zurückbleibenden, heiß filtrierten Flüssigkeit auf ein kleines Volum, nach Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, allmählich als eine schwach gefärbte, pulverige Masse aus. Das auf diese Weise gewonnene Theobromin kann durch Umkristallisation aus siedendem Wasser oder aus siedendem Alkohol von 80 Proz. leicht gereinigt werden.

An Stelle der Kakaobohnen bzw. der Kakaomasse lassen sich mit Vorteil auch die fein gemahlenen Kakaoschalen für die Darstellung des Theobromins nach obigen Angaben verwenden.

Künstlich wird das Theobromin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Xanthinblei: $C^5H^2PbN^4O^2$ mit Jodmethyl auf 100^0 (E. Fischer):

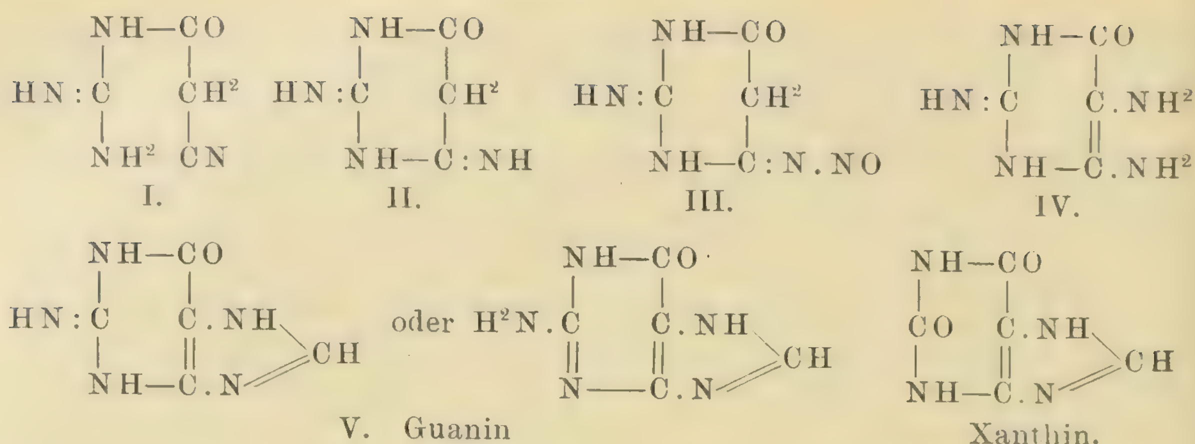


$$C^5H^2PbN^4O^2 + 2\,CH^3J = C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + PbJ^2.$$

Das Theobromin ist auf Grund dieser Bildungsweise als Dimethyl-Xanthin oder als Dimethyl-Dioxypurin aufzufassen (s. unten).

Das für diese Theobromindarstellung erforderliche Xanthin kann in der S. 869 angegebenen Weise, sowie auch in folgender Art gewonnen werden:

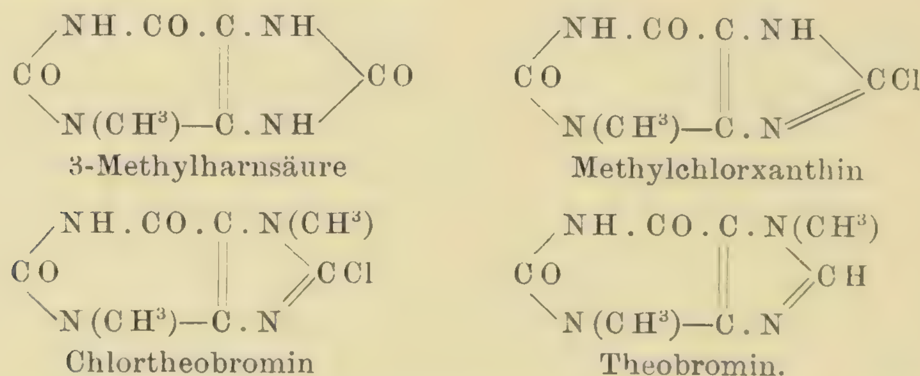
Guanidin (s. S. 854) wird durch Cyanessigäther in alkoholischer Lösung in Cyanacetyl-Guanidin (I) verwandelt und dieses durch Aufkochen mit verdünnter Natronlauge in Imidobarbitursäure (II) übergeführt. Aus letzterer wird alsdann durch Einwirkung von Natriumnitrit eine Nitrosoverbindung (III) und hieraus durch Reduktion mit Schwefelammonium eine Amidoverbindung (IV) dargestellt, die beim Kochen mit Ameisensäure Guanin (V) liefert (W. Traube). Über die Umwandlung von Guanin in Xanthin siehe S. 869:



V. Guanin Xanthin.

Auch nach der folgenden Methode wurde Theobromin künstlich dargestellt:

3-Methylharnsäure, welche durch Schütteln einer alkalischen Harnsäurelösung mit Jodmethyl bei 70 bis 80⁰ gebildet wird, wird durch Erhitzen mit $POCl^3$ in Methyl-Chlorxanthin verwandelt, dieses durch Methylierung in Chlortheobromin übergeführt und letzteres dann mit Jodwasserstoffsäure zu Theobromin reduziert (E. Fischer):



3-Methylharnsäure Methylchlorxanthin

Chlortheobromin Theobromin.

Eigenschaften. Das Theobromin bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver von bitterem, jedoch nur langsam hervortretendem Geschmack. Es sublimiert bei 290⁰ größtenteils unzersetzt, ohne vorher zu schmelzen. 1 Tl. Theobromin bedarf zur Lösung 3282 Tle. Wasser von 18⁰ (Paul), 148,5 Tle. Wasser von 100⁰, 4284 Tle. absoluten Alkohols von 17⁰, 422,5 Tle. siedenden absoluten Alkohols, 1500 Tle. Alkohol von 90 Proz. bei 15⁰, 25 000 Tle. Äther von 15⁰, 3845 Tle. Essigäther von 15⁰ und 105 Tle. siedenden Chloroforms (Treumann, Dekker). In siedendem Alkohol von 80 Proz. ist es weit leichter löslich als in siedendem absoluten Alkohol. Diese Lösungen des Theobromins zeigen neutrale Reaktion und sind optisch-inaktiv. Ätzende Alkalien und Mineralsäuren lösen das Theobromin unter Bildung salzartiger Verbindungen leicht auf. Auch in Phenol ist das Theobromin leicht löslich.

Durch Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 wird das Theobromin unter Bildung von Monomethylparabansäure: $C^3H(CH^3)N^2O^3$, und Methylamin zersetzt (E. Schmidt, Pressler). Letztere Säure, welche sich in farblosen, bei 151⁰ schmelzenden Kristallen abscheidet, wird in noch beträchtlicherer Menge bei der Oxydation des Theobromins mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure gebildet; als weitere Oxydationsprodukte treten hierbei auf: Ammoniak, Methylamin und CO^2 (Maly). Beim Erwärmen mit Sodalösung zerfällt die Methylparabansäure in Oxalsäure und Methylharnstoff.

Wird das Theobromin mit Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses des Oxydationsmittels erhitzt, so zer-

setzt es sich in CO^2, NH^3 und Amalinsäure (s. Coffeïn). Rauchende Salzsäure spaltet das Theobromin in CO^2, NH^3, Methylamin und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 448), wenn es damit sechs Stunden lang auf 240 bis 250° erhitzt wird. Die gleiche Zersetzung erleidet das Theobromin, wenn es anhaltend mit einer wässerigen Lösung von Barythydrat gekocht wird (E. Schmidt, Pressler). Leitet man zu Theobromin, welches in Wasser suspendiert ist, so lange Chlor, bis keine Wärmeentwickelung mehr stattfindet, so scheiden sich bei genügender Konzentration allmählich Kristalle von Monomethylparabansäure (s. oben) aus, während salzsaures Methylamin sich in der Lösung befindet (Maly, Andreasch). Dampft man 1 Tl. Theobromin mit etwa 100 Tln. Chlorwasser oder die Lösung des Theobromins in verdünnter Salzsäure mit etwas Kaliumchlorat im Wasserbade rasch zur Trockne ein, so verbleibt ein rotbraun gefärbter Rückstand, welcher, mit Ammoniak in Berührung gebracht, eine schön purpurviolette Färbung annimmt. Diese, zur Erkennung des Theobromins dienende Reaktion gelingt am besten, wenn die Chlorwasserlösung des Theobromins so rasch wie möglich, und zwar nicht unter 100°, eingedampft, und der Rückstand nur mit sehr wenig Ammoniak in Berührung gebracht wird. Zu diesem Zweck deckt man das Schälchen, in welchem sich obiger Verdampfungsrückstand befindet, mit einer Glasplatte zu, die man mit einem Tropfen starker Ammoniakflüssigkeit befeuchtet hat.

Wirkt Kaliumchlorat und Salzsäure auf Theobromin ein, so wird Methylamin, Methylalloxan: $C^4H(CH^3)N^2O^4$, dessen Verbindung mit saurem Kaliumsulfit: $C^5H^4N^2O^4 + KHSO^3 + H^2O$, glasglänzende, monokline Prismen bildet, und Apotheobromin: $C^6H^5N^3O^5$, gebildet (Maly, Andreasch). Das Apotheobromin ist ein weißes, kristallinisches, bei 185° schmelzendes Pulver, welches in kaltem Wasser nur wenig löslich ist und beim Kochen mit Wasser unter CO^2-Entwickelung zersetzt wird. Nach Clemm wird bei der Einwirkung von Kaliumchlorat und Salzsäure als weiteres Oxydationsprodukt Oxydimethylharnsäure: $C^7H^{10}N^4O^5$, gebildet; farblose, bei 202° schmelzende Kristalle, die sich in 12 Tln. kochendem Wasser lösen.

Beim längeren Einleiten von trockenem Chlor in eine am Rückflußkühler siedende Mischung aus 1 Tl. Theobromin und 25 Tln. Chloroform resultiert eine gelbe Lösung, aus der sich beim Stehen harte Krusten von leicht zersetzlichen Kristallen ausscheiden. Durch Einwirkung von Wasser werden letztere in Theobromursäure: $C^7H^8N^4O^5$, verwandelt; kleine, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 178° schmelzende Prismen. Beim Erwärmen mit Wasser wird die Theobromursäure, unter CO^2-Entwickelung, in Methylparabansäure (s. oben) und Methylharnstoff zerlegt. Rauchende Jodwasserstoffsäure führt die Theobromursäure in die bei 225° schmelzende, in Wasser und in Alkohol schwer lösliche Hydrotheobromursäure: $C^7H^{10}N^4O^5$, über. Durch Kochen mit Barytwasser wird letztere Säure in CO^2, Methylamin und Theursäure: $C^5H^7N^3O^4$, die aus heißem Wasser in glänzenden, bei 246° schmelzenden, rhombischen Prismen kristallisiert, gespalten (E. Fischer, F. Frank).

Durch direktes Zusammenbringen mit wasserfreiem Brom wird das Theobromin in Monobromtheobromin: $C^7H^7BrN^4O^2$, verwandelt. Letzteres bildet ein weißes, kristallinisches, gegen 310° schmelzendes Pulver, welches kaum in Wasser, leicht in heißem Eisessig und in verdünnter Kalilauge löslich ist. Erhitzt man das Monobromtheobromin (50 g) bei Luftabschluß acht Stunden lang mit Normal-Kalilauge (580 ccm) im Wasserbade, so scheidet Salzsäure aus dieser Lösung δ-Dimethylharnsäure:

$C^5H^2(CH^3)^2N^4O^3$, als ein weißes, kristallinisches, in Wasser schwer lösliches Pulver ab (E. Fischer).

Wird Theobromin, gelöst in Schwefelsäure von 50 Proz., der elektrolytischen Reduktion unterworfen, so geht es in Desoxytheobromin: $C^7H^{10}N^4O + 2H^2O$, über; dünne Nadeln, die sich in 132 Tln. Wasser von 19° mit neutraler Reaktion lösen (J. Tafel).

Das Theobromin trägt gleichzeitig den Charakter einer schwachen Base und den einer schwachen Säure. Die Verbindungen mit Säuren sind zwar meist kristallisierbar, jedoch nur wenig beständig; schon durch Wasser, oder, wenn die betreffende Säure eine flüchtige ist, durch Erhitzen auf 100°, erleiden sie eine teilweise Spaltung in Base und freie Säure.

Das Theobrominhydrochlorid: $C^7H^8N^4O^2$, $HCl + H^2O$, bereitet durch Auflösen des Theobromins in heißer, konzentrierter Salzsäure, bildet farblose, rosettenartig gruppierte, nadelförmige Kristalle. Mit Platinchlorid und mit Goldchlorid verbindet sich das Theobrominhydrochlorid zu gut kristallisierenden Doppelsalzen: $(C^7H^8N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4 + 4H^2O$[1]) und $C^7H^8N^4O^2$, $HCl + AuCl^3$. Das Theobrominhydrobromid: $C^7H^8N^4O^2$, $HBr + H^2O$, scheidet sich in durchsichtigen, farblosen, tafelförmigen Kristallen aus. Versetzt man eine Lösung des Theobromins in verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung, so scheiden sich allmählich weiße, in Wasser schwer lösliche Nadeln der Verbindung $C^7H^8N^4O^2$, $HNO^3 + AgNO^3$ aus. Löst man dagegen das Theobromin in verdünnter Ammoniakflüssigkeit und fügt alsdann Silbernitratlösung zu, so scheidet sich bei längerem Kochen weißes, kristallinisches, in Wasser fast unlösliches Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2 + 1\frac{1}{2}H^2O$, aus.

Bestimmung des Theobromins im Kakao und in der Schokolade[2]). 6 g gepulverter Kakao oder 12 g gepulverter Schokolade werden in

[1]) Bisweilen scheidet es sich auch in Kristallen aus, die $5H^2O$ enthalten.

[2]) Die Durchschnittszusammensetzung der Kakaomasse ist in Prozenten: Wasser 3,6; Fett 48 bis 50; stickstoffhaltige Substanz 12; Theobromin 1,6; stickstofffreie Stoffe 26,5; Holzfaser 3,7; Asche 3,5 Proz. Der sogenannte entölte Kakao enthält 3,6 Proz. Wasser, 25 bis 28 Proz. Fett, 2 Proz. Theobromin, 35,5 bis 38,5 Proz. stickstofffreie Substanzen, 16,5 Proz. stickstoffhaltige Substanzen, 5 Proz. Holzfaser, 6 Proz. Asche. Der durch Alkalicarbonat oder Magnesia löslich gemachte holländische Kakao enthält sogar 8 Proz. Asche.

Die Bestimmung des Wassergehaltes geschieht durch Austrocknen einer genau abgewogenen Menge Kakaomasse (etwa 5 g), der man zur Auflockerung das doppelte Gewicht Sand zusetzen kann, bei 70 bis 80°. Über die Bestimmung des Fettgehaltes, zu welcher auch die zur Wasserbestimmung verwendete Probe dienen kann, s. S. 708, über die der Holzfaser nach Koenig s. S. 909. Von dem abgeschiedenen Kakaofett pflegt auch der Schmelzpunkt, nach 24stündigem Liegenlassen des Capillarrohres, s. S. 670, bestimmt zu werden: 31 bis 33°.

Bei der Untersuchung der Schokolade pflegen gewöhnlich Bestimmungen des Gehaltes an Wasser, Fett, Zucker, fettfreier Kakaomasse und an Asche, sowie eine qualitative Prüfung des Fettes auf seine Reinheit und eine mikroskopische Untersuchung der entfetteten Kakaomasse vorgenommen zu werden. Über die Bestimmung des Zuckergehaltes s. S. 1004. Zur annähernden Bestimmung desselben kocht man die entfettete, fein zerriebene Schokolade wiederholt mit Alkohol von 50 Proz. aus, verdampft die filtrierten Auszüge in einem gewogenen Schälchen zur Trockne und wägt den gewöhnlich etwas rotbraun gefärbten Rückstand, nachdem er zuvor noch bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet war. Die von Fett und von Zucker befreite Masse wird alsdann ebenfalls getrocknet, gewogen und als fettfreie Kakaomasse in Rechnung gebracht. Bei sorgfältiger Arbeit müssen sich die für den

einem tarierten, etwa 1 Liter fassenden Kolben mit 200 ccm Wasser und 3 ccm verdünnter Schwefelsäure $^1/_2$ Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. Hierauf fügt man dem Gemisch 8 g *Magnesia usta*, die mit 400 ccm Wasser angerieben ist, zu und kocht von neuem eine Stunde. Alsdann ermittelt man das Gewicht des Kolbeninhalts abzüglich des Gewichts des angewendeten Kakaos oder der Schokolade, läßt absetzen und filtriert $^5/_6$ davon (= 5 g Kakao oder 10 g Schokolade) durch ein Faltenfilter ab. Das Filtrat wird hierauf bis auf etwa 10 ccm im Wasserbade eingedampft, der Verdampfungsrückstand mit 2 g Phenol versetzt und, unter Nachspülen mit sehr wenig warmem Wasser, in den Gadamerschen (s. S. 1553) oder in den Preglschen (s. S. 1555) Perforator gebracht. Alsdann unterwirft man das Gemisch mindestens sechs Stunden lang der Perforation mit Chloroform, welches in dem gewogenen Kölbchen auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt wird. Hierauf bringe man den Perforator mit einem zweiten, Chloroform enthaltenden Kölbchen in Verbindung, perforiere abermals 1 bis 2 Stunden und überzeuge sich durch Abdestillieren des Chloroforms, daß kein Theobromin mehr extrahierbar ist. Das in dem Perforator verbleibende Chloroform ist durch Neigen desselben zuvor möglichst in das Kölbchen überzuführen. Das Chloroform, welches sich in dem gewogenen Kölbchen befindet, wird schließlich abdestilliert, der Rückstand durch weiteres Erhitzen auf dem Wasserbade, unter vorsichtigem Einblasen mit einem kleinen Blasebalg, von Phenol befreit und bis zur Gewichtskonstanz bei 100° getrocknet (Fromme, Katz, Prochnow).

Das Theobromin findet als Salicylat und in Gestalt einiger Doppelsalze als Diuretikum arzneiliche Anwendung. Dasselbe wird durch den Harn zum Teil als solches, zum Teil als Methylxanthine (s. S. 871) ausgeschieden.

Theobrominsalicylat: $C^7H^8N^4O^2, C^7H^6O^3$, resultiert in farblosen, gegen Wasser ziemlich beständigen Nadeln, wenn Theobromin und Salicylsäure in äquivalenten Mengen mit Wasser gekocht werden und die erzielte Lösung dann der Kristallisation überlassen wird.

Theobrominnatrium-Natriumsalicylat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.ONa$, *Theobromino natrium salicylicum*, **Diuretin**, wird durch Lösen von Theobromin in einer berechneten Menge Natronlauge und Eindampfen dieser Lösung mit einer äquivalenten Menge Natriumsalicylat, am besten im Vakuum, zur Trockne bereitet. Das Diuretin bildet ein weißes, geruchloses, süß-salzig und zugleich etwas laugenhaft schmeckendes Pulver, welches sich mit alkalischer Reaktion leicht in Wasser löst. Dasselbe enthält etwa 45 Proz. Theobromin. Eisenchlorid färbt die wässerige, mit Essigsäure angesäuerte Lösung violett; Salzsäure scheidet daraus Salicylsäure und allmählich auch Theobromin aus.

Gehalt an Wasser, Fett, Zucker und Kakaomasse ermittelten Prozentzahlen zu 100 Gewtln. ergänzen. Da reine Kakaomasse im Durchschnitt nahezu 50 Proz. Fett enthält, so muß bei reiner, normaler Schokolade der Fettgehalt nahezu gleich sein der ermittelten Menge an fettfreier Kakaomasse bzw. dem halben Gewicht von Schokolade minus Zuckergehalt. Zur Aschenbestimmung dient die von Fett und Zucker befreite Kakaomasse; die Aschenmenge übersteige 2 Proz. nicht. Zusätze von Mehl, Cichorien, Eicheln, Kakaoschalen usw. sind unter Benutzung von Vergleichsobjekten durch eine mikroskopische Prüfung der fett- und zuckerfreien Kakaomasse nachzuweisen. Die Kakaoschalen kennzeichnen sich durch die korkzieherartigen Spiralgefäße, welche sich in großer Anzahl in den Geweben finden. Den billigen Schokoladen ist häufig Kakaofett zugesetzt.

Zur annähernden Bestimmung des Theobromingehalts löse man 2 g Diuretin in 10 ccm Wasser, füge dieser Lösung so viel Normal-Salzsäure zu, daß blaues Lackmuspapier ganz schwach gerötet wird, setze alsdann noch einen Tropfen Ammoniakflüssigkeit zu und lasse die Mischung (*M*) unter zeitweiligem Umrühren drei Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Das ausgeschiedene Theobromin werde alsdann auf einem gewogenen Filter von 8 cm Durchmesser gesammelt, zweimal mit je 10 ccm kalten Wassers ausgewaschen, hierauf getrocknet und gewogen. Die auf diese Weise ermittelte Theobrominmenge betrage wenigstens 0,8 g. Genauer läßt sich der Theobromingehalt des Diuretins bestimmen, wenn man die Mischung (*M*) direkt im Perforator bereitet und dieselbe dann, nach Zusatz von 2 g Phenol, der Perforation mit Chloroform nach obigen Angaben unterwirft.

Die wässerige, mit etwas Natronlauge versetzte Lösung des Diuretins gebe an Chloroform kaum etwas ab: Coffeïn —. Bei 100⁰ verliere das Diuretin nicht mehr als 10 Proz. an Gewicht.

Theobrominlithium-Lithiumsalicylat: $C^7H^7LiN^4O^2 + C^6H^4(OH)CO.OLi$, **Uropherin**, wird entsprechend dem Diuretin, unter Anwendung von Lithiumhydroxyd und Lithiumsalicylat, bereitet. Weißes, in 5 Tln. Wasser lösliches Pulver, etwa 54 Proz. Theobromin enthaltend.

Theobrominbaryum-Natriumsalicylat: $(C^7H^8N^4O^2)^2Ba(OH)^2 + 4\,C^7H^5NaO^3$ (?), **Barutin**, ist dem Diuretin ähnlich. Weißes, kristallinisches, meist stark chlorhaltiges Pulver. **Anisotheobromin** ist ein dem Diuretin ähnliches Doppelsalz aus Theobrominnatrium und anissaurem Natrium; **Theolactin** ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumlactat; **Urocitral** ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumcitrat; **Agurin** ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumacetat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^2H^3NaO^2$; **Theophorin** ein Doppelsalz aus Theobrominnatrium und Natriumformiat: $C^7H^7NaN^4O^2 + CHNaO^2$; **Eustenin** eine Verbindung (?) von Theobrominnatrium und Jodnatrium; **Jodotheobromin** ein Gemisch aus 40 Tln. Theobromin, 20 Tln. Jodnatrium und 40 Tln. Natriumsalicylat.

Theophyllin: $C^7H^8N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + H^2O$.

Molekulargewicht: 198 (*198,12 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 42,40; H: 4,07; N: 28,28; O: 16,16; H^2O: 9,09.)

Syn.: Theocin, *Theophyllinum*.

Das Theophyllin tritt als Umwandlungsprodukt von verfüttertem Coffeïn, neben Methylxanthin, Paraxanthin (s. S. 871) und Theobromin, im Harn des Hundes auf (M. Krüger). Es ist ferner in geringer Menge in den Rückständen von der Coffeïndarstellung aus Tee enthalten (Kossel). Dasselbe entsteht neben Pseudotheobromin (s. unten) in geringer Menge bei der Einwirkung von CH^3J auf Xanthinsilber (Pommerehne). Über die Synthese des Theophyllins s. Coffeïn.

Das Theophyllin bildet dünne, monokline Tafeln oder Nadeln, welche bei 264 bis 265⁰ schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Wasser und in siedendem Alkohol, schwer in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol. Beim Eindampfen mit der 100fachen Menge Chlorwasser verbleibt ein scharlachroter Rückstand, der sich durch wenig Ammoniak violett färbt. Durch Salzsäure und Kaliumchlorat wird das Theophyllin zu Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2\,H^2O$ (s. Coffeïn), oxydiert. Wird Theophyllin, gelöst in Schwefelsäure von 30 Proz., der elektrolytischen Reduktion unterworfen, so geht dasselbe in Desoxytheophyllin: $C^7H^{10}N^4O + 3\,H^2O$, über; feine, in

kaltem Wasser schwer lösliche Nadeln (Tafel). Durch Einwirkung von Jodmethyl auf Theophyllinsilber oder Theophyllinkalium wird Coffeïn gebildet. Jodäthyl liefert unter den gleichen Bedingungen Äthyl-Theophyllin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$; weiße, bei 154° schmelzende Nadeln.

Prüfung. Die Reinheit des arzneilich angewendeten Theophyllins ergibt sich zunächst durch das Äußere, den Schmelzpunkt, die klare Löslichkeit in heißem Wasser oder Alkohol und die Flüchtigkeit. In 1 ccm reiner Schwefelsäure und in 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. löse sich je 0,1 g Theophyllin ohne Färbung auf.

Die Salze des Theophyllins sind meist gut kristallisierbar; sie zeigen in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit denen des Theobromins (s. S. 1816). Das gleiche gilt von den arzneilich verwendeten Doppelsalzen.

Theophyllinnatrium: $C^7H^7NaN^4O^2 + H^2O$, ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches sich in Wasser 6 : 100 mit stark alkalischer Reaktion löst, 81,7 Proz. Theophyllin enthaltend.

Theophyllinnatrium-Natriumacetat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^2H^3NaO^2$, bildet ein weißes, alkalisch reagierendes Pulver; das gleiche gilt von dem Theophyllinnatrium-Natriumsalicylat: $C^7H^7NaN^4O^2 + C^7H^5NaO^3$. **Euphyllin** soll aus einer Verbindung von Theophyllin mit Äthylendiamin: $C^2H^4(NH^2)^2$, bestehen; kristallinische, in Wasser sehr leicht lösliche Masse, 78 Proz. Theophyllin enthaltend. Ähnlich verhält sich auch das Piperazin (s. S. 776).

Pseudotheobromin: $C^7H^8N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2 + H^2O$, entsteht durch Einwirkung von CH^3J auf Xanthinsilber bei 130 bis 140°, sowie beim Erhitzen von Xanthinsilber mit Dimethylsulfat auf 150 bis 160°. Weißes, kristallinisches, bei 280° noch nicht schmelzendes, bei höherer Temperatur sublimierendes Pulver, welches in Wasser und in Alkohol leichter löslich ist als Theobromin. In Chloroform ist es dagegen sehr wenig löslich. Das Hydrochlorid: $C^7H^8N^4O^2, HCl + H^2O$, verliert bei 100° nur das Kristallwasser, nicht dagegen HCl (Unterschied vom Hydrochlorid des Theobromins, Theophyllins und Para-Xanthins). In dem Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak ähnelt das Pseudotheobromin dem Theobromin. Durch Einwirkung von CH^3J und KOH in molekularen Mengen geht es bei 100° in Coffeïn über. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Pseudotheobromin CO^2, NH^3, Methylamin und Methylparabansäure (s. S. 1814) (Pommerehne, Schwabe).

Über das Paraxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$, s. S. 871.

Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$ oder $C^5H(CH^3)^3N^4O^2 + H^2O$.

Molekulargewicht: 212 (*212,14 O = 16*).

(In 100 Tln., C: 45,25; H: 4,74; N: 26,42; O: 15,09; H^2O: 8,50.)

Syn.: *Coffeïnum*, Caffeïn, Theïn, Guaranin, Methyltheobromin, Trimethylxanthin, Trimethyl-Dioxypurin.

Geschichtliches. Das Coffeïn ist fast gleichzeitig von Runge (1820), von Robiquet (1821), sowie von Pelletier und Caventou (1821) im Kaffee entdeckt worden. Mulder (1837) und unabhängig davon Jobst (1838) wiesen die Identität des von Oudry (1827) und von Günther (1837) aus Tee dargestellten Theïns mit Coffeïn nach. Das von Martius (1825) aus der *Pasta Guarana* abgeschiedene Guaranin wurde i. J. 1840 von Berthemot und Dechastelus als Coffeïn erkannt. Das Vorkommen des Coffeïns im Paraguaytee entdeckte Stenhouse (1843), das Vorkommen desselben in der Colanuß Attfield (1865). Die Überführung des Theobromins

in Coffeïn lehrte Strecker i. J. 1861. Die Zusammensetzung des Coffeïns ermittelten zuerst Liebig und Pfaff (1832). In neuerer Zeit ist das Coffeïn von Maly, Hinteregger, Andreasch, E. Fischer, E. Schmidt, Tafel u. a. untersucht.

Vorkommen. Die beträchtlichsten Mengen von Coffeïn (2,8 bis 5 Proz.) sind in der Guaranapaste, einer aus den zerquetschten Samen der *Paullinia sorbilis* in Südamerika geformten Masse, enthalten. Die Paulliniasamen enthalten nach E. Kirmsse 3,2 Proz. Coffeïn, 0,6 Proz. Catechin, sowie Catechugerbsäure (s. S. 1455). In den Kaffeebohnen[1]), den Samen von *Coffea arabica*, kommt es als chlorogensaures Kalium-Coffeïn (s. S. 1481) bis

[1]) Bei dem Rösten erleiden die Kaffeebohnen qualitativ und quantitativ eine wesentliche Veränderung. Die hornartige Beschaffenheit derselben geht infolge einer bedeutenden Volumvermehrung verloren, die Oberfläche nimmt durch den Austritt des in dem Innern enthaltenen Fettes einen gewissen Glanz an, der herbe, adstringierende Geschmack verschwindet und wird durch ein eigenartiges, auch durch den Geruch wahrzunehmendes Aroma ersetzt. Der Gewichtsverlust, welchen die Kaffeebohnen bei dem Rösten erleiden, beträgt 20 bis 25 Proz. Das hygroskopische Wasser entweicht hierbei fast vollständig, der vorhandene Zucker wird zum größten Teil in Caramel verwandelt, ebenso erleiden die Cellulose, die Kaffeegerbsäure (s. S. 1481) und auch das Fett mehr oder minder tief greifende Zersetzung. Die Röstprodukte enthalten außer Wasser, Kohlensäureanhydrid und Essigsäure 0,48 Proz. Palmitinsäure, 0,18 bis 0,28 Proz. Coffeïn, 0,04 bis 0,05 Proz. Caffeol, sowie geringe Mengen von Hydrochinon, Methylamin, Pyridin und Pyrrol.

Das Caffeol: $C^8H^{10}O^2$, welches in hohem Maße das Aroma des Kaffees besitzt, ist ein farbloses, bei 195 bis 197° siedendes Öl. Bei der Oxydation liefert es Salicylsäure (Bernheimer).

Das durch Destillation des gebrannten Kaffees erhaltene Kaffeeöl ist eine braune, intensiv nach Kaffee riechende, stickstoffhaltige Flüssigkeit von 1,0844 spez. Gew. bei 16°. Dasselbe enthält, neben wenig Essigsäure, beträchtliche Mengen von Methyl-Äthyl-Essigsäure (s. S. 462) und von Furfuralkohol (s. S. 1000), sowie Phenole und pyridinartige Stoffe (E. Erdmann).

Die Durchschnittszusammensetzung des naturellen (a) und gerösteten (b) Kaffees ist in Prozenten:

	Wasser	Asche	in Wasser lösliche Bestandteile	Coffeïn	Fett	Zucker	Stickstoff
a)	10 bis 11	4,0	32 bis 35	1,0 bis 1,5	12,6	9 bis 11	2,0
b)	1,5 „ 3	4,8	25 „ 30	1,0 „ 1,5	13,6	0,5 „ 1	2,0

Die künstlichen Kaffeebohnen, welche aus gebranntem Mehl, gerösteten Lupinen und etwas Colanuß hergestellt werden, unterscheiden sich von den echten dadurch, daß sie in Äther sofort untersinken, während die echten infolge ihres Fettgehaltes zunächst oben schwimmen. Durch Königswasser oder durch Salzsäure und Kaliumchlorat werden die echten Kaffeebohnen viel schneller entfärbt als die künstlichen.

Caramelisierte Kaffeebohnen (der im halbgaren Zustande mit Zucker oder Sirup versetzte Kaffee verliert beim Brennen um etwa 5 Proz. weniger an Gewicht, als der ohne Zucker gebrannte) färben kaltes Wasser sofort braun und geben an dasselbe 2 bis 8 Proz. lösliche Stoffe ab. Zu letzterer Bestimmung schüttele man 20 g ganzer gebrannter Kaffeebohnen in einem Literkolben fünf Minuten lang mit etwa 500 ccm Wasser, fülle dann zur Marke auf und filtriere sofort. Von dem Filtrat verdunste man 50 ccm in einem gewogenen Platinschälchen auf dem Wasserbade, trockene den Rückstand zwei Stunden lang bei 100°, verasche und wäge wieder. Reiner, ungezuckerter Kaffee liefert hierbei nur 0,6 bis 0,8 Proz. an Extrakt.

Der „coffeïnfreie Kaffee“, nach aufschließender Behandlung der naturellen Bohnen mit gespannten Wasserdämpfen, mit Benzol extrahiert, enthält im gerösteten Zustande 0,15 bis 0,3 Proz. Coffeïn.

zu 2 Proz. vor, jedoch ist es auch in dem Fruchtfleisch, den Samendecken, sowie in den Blättern (bis 1,25 Proz.) des Kaffeebaumes enthalten. In den Teeblättern, den Blättern von *Thea chinensis* und *Th. Bohea*, beträgt der Gehalt an Coffeïn 1,3 bis 3,5 Proz.; einzelne Sorten (Perltee, Himalayatee) enthalten sogar bis 4 Proz. Der Paraguaytee (Maté), die Blätter und Zweigspitzen von *Ilex paraguayensis*, enthalten 0,5 bis 1 Proz., die sogenannten Cola- oder Gurunüsse, die Samen von *Cola acuminata*, 2,4 Proz. Coffeïn. Ein Teil des in den Colanüssen vorkommenden Coffeïns soll darin in Gestalt eines leicht zersetzbaren Glycosids: Kolanin, enthalten sein. Die frischen Colanüsse enthalten nach Goris eine lose Verbindung von Coffeïn mit Kolatin bzw. Kolatannin (s. S. 1488), ein Gerbstoff, welcher beim Trocknen in amorphes Kolarot übergeht. In den Cacaobohnen finden sich nur Spuren von Coffeïn (E. Schmidt). Auch in den Samen von *Gaertnera vaginata*, einer Loganiacee (Lapeyrère, Dunstan), sowie in den Blättern von *Neea theïfera* (Scharling), scheint Coffeïn vorzukommen.

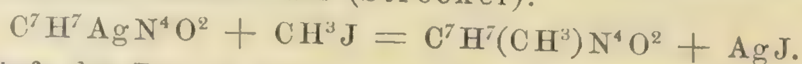
In dem europäischen *Ilex aquifolium*, in den Blättern der als Zierpflanze kultivierten Camelie (E. Schmidt), in dem sogenannten Cap- oder Buschtee (von *Cyclopia genistoides*) — Greenish —, in den Blättern von *Catha edulis* (Schorlemmer), sowie in dem Neger- oder Mogdad-Kaffee, den Samen von *Cassia occidentalis* (Reuter), ist kein Coffeïn enthalten.

Darstellung. Zur Gewinnung des naturellen Coffeïns dient gewöhnlich der beim Sieben des Tees abfallende Staub, jedoch finden auch die Teeblätter selbst, sowie die Kaffeebohnen hierzu Verwendung: beträchtliche Mengen werden als Nebenprodukt bei der Darstellung des „coffeïnfreien Kaffees" gewonnen. Um das Coffeïn darzustellen, extrahiert man die gepulverten Teeblätter oder die fein zermahlenen bzw. gedämpften Kaffeebohnen vollständig mit kochendem Wasser, versetzt die kolierten Auszüge mit Bleiessig im geringen Überschuß oder digeriert dieselben einige Zeit mit einer zur Bindung der Gerbsäure hinreichenden Menge von geschlämmter Bleiglätte und entfernt alsdann aus der filtrierten Flüssigkeit das vorhandene Blei durch Schwefelwasserstoff. Nach dem Absetzen des Schwefelbleies verdampft man die filtrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volum und überläßt sie hierauf der Kristallisation. Die ausgeschiedene unreine Base ist nach Entfernung der Mutterlauge durch Umkristallisation aus siedendem Wasser, oder aus kochendem Alkohol, Benzol oder Chloroform, mit oder ohne Anwendung von Tierkohle, zu reinigen. Aus den letzten wässerigen Mutterlaugen läßt sich das noch gelöste Coffeïn durch Eindampfen zum Sirup und Ausziehen des Verdampfungsrückstandes mit siedendem Benzol oder Chloroform abscheiden.

Die Darstellung des Coffeïns kann aus dem Tee oder Kaffee auch in der Weise bewirkt werden, daß man das gepulverte Material mit einem Viertel seines Gewichtes Ätzkalk, der zuvor durch Besprengen mit Wasser in pulveriges Hydrat verwandelt ist, mischt und diese Masse alsdann mit heißem Alkohol von 80 Proz. erschöpft. Die erzielten Auszüge werden hierauf durch Destillation von Alkohol befreit, der Destillationsrückstand mit heißem Wasser verdünnt, nach vollständiger Klärung durch Filtration von dem ausgeschiedenen Fett befreit und das klare Filtrat sodann zur Kristallisation eingedampft. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln, zu pressen und aus siedendem Wasser, unter Zusatz von etwas reiner Tierkohle, umzukristallisieren.

Um das Coffeïn künstlich darzustellen, erhitzt man Theobrominsilber: $C^7H^7AgN^4O^2$ (s. S. 1816), welches zuvor bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet ist, im zugeschmolzenen Rohr mit einer genau äquivalenten Menge

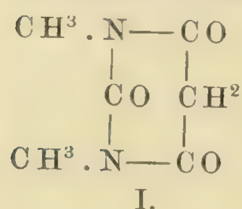
von Jodmethyl 24 Stunden lang auf 100° und kocht schließlich das Reaktionsprodukt mit starkem Alkohol aus (Strecker):



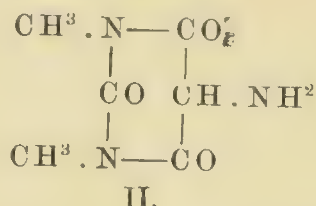
$$C^7H^7AgN^4O^2 + CH^3J = C^7H^7(CH^3)N^4O^2 + AgJ.$$

Glatter verläuft der Prozeß, wenn man 1 Mol. Theobromin und 1 Mol. Kalihydrat in alkoholischer Lösung sechs Stunden lang mit einer äquivalenten Menge Jodmethyl in einer verschlossenen Flasche auf 100° erhitzt (E. Schmidt) oder wenn man die Lösung des Theobromins in überschüssiger Natronlauge mit Dimethylsulfat schüttelt bzw. das Gemisch gelinde erwärmt (Ultée). In entsprechender Weise lassen sich auch das Theophyllin (s. S. 1818), das Pseudotheobromin (s. S. 1819) und das Paraxanthin (s. S. 871) in Coffeïn verwandeln.

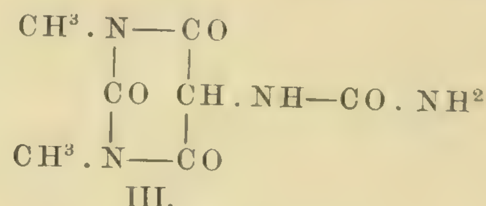
Die Synthese des Coffeïns ist von E. Fischer auch in folgender Weise bewirkt worden: Dimethylharnstoff: $CO(NH.CH^3)^2$, vereinigt sich mit Malonsäure: $CH^2(CO.OH)^2$, zu Dimethylmalonylharnstoff (I), Dimethylbarbitursäure, deren Nitrosoverbindung durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure in Dimethyl-Uramil (II) übergeführt wird. Aus dieser Verbindung läßt sich leicht Dimethylmurexid bzw. Dimethylpseudoharnsäure (III) darstellen (siehe S. 867), und aus letzterer durch Erhitzen mit Oxalsäure Dimethylharnsäure (IV) gewinnen. Zur Überführung der Dimethylharnsäure in das mit dem Theophyllin (V) identische Dimethylxanthin, wird dieselbe durch $POCl^3$ zunächst in Chlortheophyllin verwandelt (s. S. 1814), aus welchem sich durch Reduktion mit Jodwasserstoff Theophyllin bzw. durch weitere Methylierung (s. oben) Coffeïn erhalten läßt:



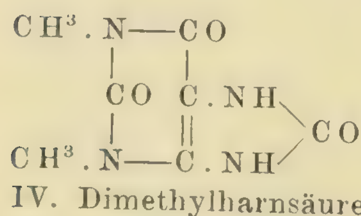
I.



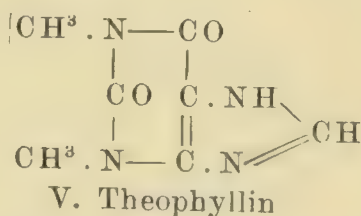
II.



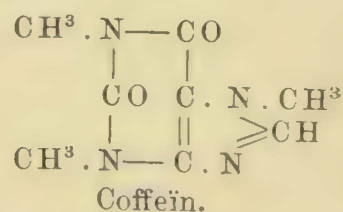
III.



IV. Dimethylharnsäure



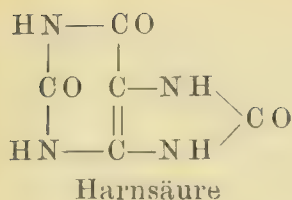
V. Theophyllin

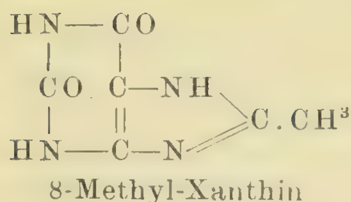


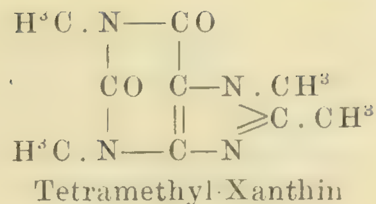
Coffeïn.

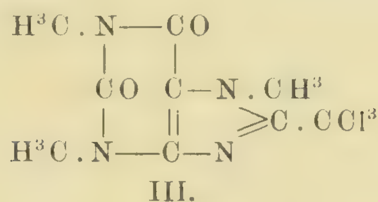
Dieselbe Reaktion, welche vom Dimethylharnstoff zur Dimethylharnsäure führt, ermöglicht es auch, den Harnstoff in Harnsäure zu verwandeln. Ferner kann auch, ähnlich wie sich die Dimethylharnsäure in Theophyllin verwandeln läßt, die Trimethylharnsäure, welche aus Dimethylalloxan dargestellt werden kann, direkt in Coffeïn übergeführt werden (E. Fischer).

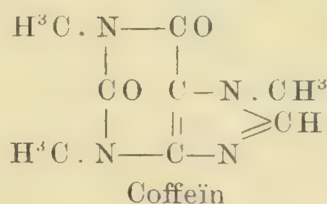
Noch einfacher gestaltet sich die Synthese des Theobromins, Theophyllins und Coffeïns in der Technik unter Benutzung der aus Guano dargestellten Harnsäure. Letztere wird zu diesem Zwecke zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in 8-Methylxanthin verwandelt und letzteres dann durch Methylierung in alkalischer Lösung in Tetramethylxanthin übergeführt. Durch energische Einwirkung von Chlor läßt sich, je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen, aus dem Tetramethylxanthin ein Trichlor- (III) bzw. ein Tetrachlorsubstitutionsprodukt (IV) darstellen, die beide durch Kristallisationsfähigkeit ausgezeichnet sind. Werden alsdann diese Substitutionsprodukte mit verdünnter Kalilauge erhitzt, so geht die Trichlorverbindung glatt in Coffeïn, die Tetrachlorverbindung in Theophyllin über.

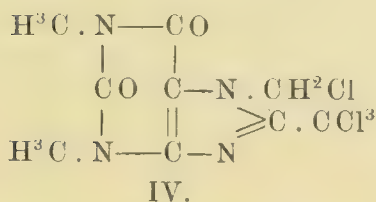

Harnsäure

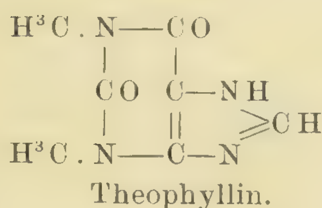

8-Methyl-Xanthin


Tetramethyl-Xanthin

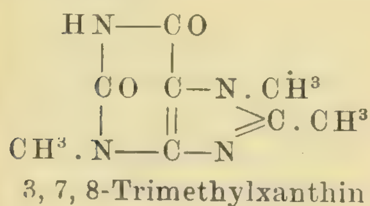

III.

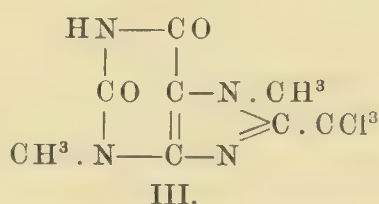

Coffeïn

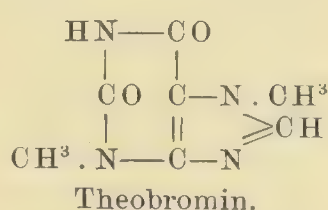

IV.


Theophyllin.

Wird das 8-Methylxanthin in das Dikaliumsalz verwandelt und letzteres in trockenem Zustande mit Jodmethyl erhitzt, so wird 3, 7, 8-Trimethylxanthin gebildet, dessen Trichlorsubstitutionsprodukt (III) beim Erhitzen mit verdünnter Kalilauge Theobromin liefert (C. F. Boehringer & Söhne).


3, 7, 8-Trimethylxanthin


III.

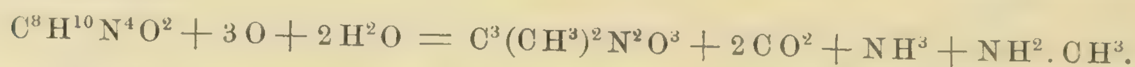

Theobromin.

Das Coffeïn ist auf Grund dieser Bildungsweisen als Methyltheobromin bzw., da das Theobromin als Dimethylxanthin: $C^5H^2(CH^3)^2N^4O^2$ (s. S. 1813), anzusehen ist, auch als Trimethylxanthin bzw. als Trimethyl-Dioxypurin: $C^5H(CH^3)^3N^4O^2$, aufzufassen.

Vom menschlichen Organismus werden größere Dosen von Coffeïn zum Teil unverändert, zum Teil als Methylxanthin (s. S. 871), Paraxanthin und Theophyllin durch den Harn wieder abgeschieden. Im Harn des Hundes findet sich nach Coffeïnfütterung, außer den genannten Verbindungen, auch noch Theobromin (M. Krüger).

Eigenschaften. Das Coffeïn scheidet sich aus seinen Lösungen in weißen, langen, biegsamen, seidenglänzenden Nadeln aus, welche 1 Mol. Kristallwasser enthalten. Beim Liegen an der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassergehaltes; bei 100° wird es wasserfrei. Es schmilzt bei 234°, beginnt jedoch schon bei Temperaturen, die wenig über 100° liegen, in geringer Menge sich zu verflüchtigen und bereits bei 180° in farblosen Nadeln zu sublimieren. Es siedet bei 384° unter teilweiser Zersetzung. Sein Dampf ist ungefärbt. Bei 15° löst es sich in etwa 80 Tln. Wasser zu einer wenig bitter schmeckenden, neutral reagierenden, optisch inaktiven Flüssigkeit. In kochendem Wasser ist das Coffeïn sehr leicht (1:2) löslich; die heiß gesättigte wässerige Lösung erstarrt daher beim Erkalten zu einem Kristallbrei. An Alkohol von 90 bis 91 Proz. erfordert es bei gewöhnlicher Temperatur etwa 50 Tle., an Äther von 0,720 spez. Gew. 1300 Tle., an Chloroform 9 Tle., an Essigäther 87,5 Tle. zur Lösung. In absolutem Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroleumäther ist es nur wenig löslich.

Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen bei gewöhnlicher Temperatur das Coffeïn ohne Färbung auf. Kocht man das Coffeïn mit der 3- bis 4fachen Menge starker Salpetersäure, so wird es unter Entwickelung roter Dämpfe zersetzt; dampft man die hierbei resultierende gelbe Flüssigkeit vorsichtig zur Trockne ein, so verbleibt ein rotgelber Rückstand, welcher infolge seines Gehaltes an Amalinsäure (s. unten) bei der Berührung mit Ammoniak eine schön purpurrote Farbe annimmt. Wird das Coffeïn mit Salpetersäure so lange gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Verdampfen einen weißen, sich mit Ammoniak nicht mehr rot färbenden Rückstand liefert, so scheidet sich aus der genügend konzentrierten Lösung Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, aus; die Mutterlauge enthält die Nitrate des Ammoniums und Methylamins. In reichlicherer Menge wird das Cholestrophan neben CO^2, NH^3 und Methylamin gebildet, wenn das Coffeïn mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure der Oxydation unterworfen wird (Maly, E. Schmidt):

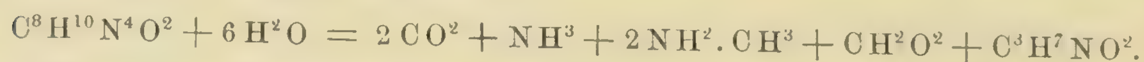


$$C^8H^{10}N^4O^2 + 3O + 2H^2O = C^3(CH^3)^2N^2O^3 + 2CO^2 + NH^3 + NH^2.CH^3.$$

Das Cholestrophan oder die Dimethylparabansäure: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, bildet breite, farblose, silberglänzende, bei 150 bis 151° schmelzende Blätter, welche sich in 53,4 Tln. Wasser von 20°, sehr leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Äther lösen. Schon bei 100° sublimiert das Cholestrophan ohne Zersetzung. Beim Erwärmen mit Ätzalkalien oder Alkalicarbonaten zerfällt es in Oxalsäure und in Dimethylharnstoff.

Durch elektrolytische Reduktion in stark schwefelsaurer Lösung geht das Coffeïn in Desoxycoffeïn: $C^8H^{12}N^4O + H^2O$, über: Dasselbe scheidet sich aus Wasser in körnigen, bei 118° schmelzenden Kristallen aus; aus Essigäther kristallisiert es in wasserfreien, bei 147 bis 148° schmelzenden Nadeln. Das Desoxycoffeïn ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht löslich. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen. Gibt die Amalinsäurereaktion (J. Tafel, Baillie).

Wird Coffeïn sechs Stunden lang mit rauchender Salzsäure auf 240° erhitzt, so zerfällt es in CO^2, NH^3, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin: $C^3H^7NO^2$ (s. S. 448) (E. Schmidt):



$$C^8H^{10}N^4O^2 + 6H^2O = 2CO^2 + NH^3 + 2NH^2.CH^3 + CH^2O^2 + C^3H^7NO^2.$$

Leitet man in einen auf 50° erwärmten dicken, wässerigen Brei von Coffeïn Chlorgas ein, so wird anfänglich Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, später, neben Methylamin und Chlorcyan, Amalinsäure: $C^{12}H^{14}N^4O^8$, und endlich Cholestrophan: $C^3(CH^3)^2N^2O^3$, gebildet. Dampft man die Lösung des Reaktionsproduktes ein, so scheidet sich zunächst die Amalinsäure, später das Chlorcoffeïn und schließlich das Cholestrophan ab (Rochleder, Maly, E. Fischer).

Die Amalinsäure oder das Tetramethylalloxantin: $C^{12}H^{14}N^4O^8$ oder $C^8(CH^3)^4N^4O^7 + H^2O$, durch Abdampfen der durch Einwirkung von Chlor auf Coffeïn gewonnenen Lösung, Auskochen des Rückstandes mit absolutem Alkohol und Umkristallisieren des Ungelösten aus siedendem Wasser dargestellt, bildet farblose, an der Luft sich leicht rot färbende Kristalle, welche schwer löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol sind. Bei Berührung mit Ammoniak nimmt die Amalinsäure eine purpurrote, beim Befeuchten mit ätzenden Alkalien eine blaue Farbe an. Mit Eisenoxydulsalz und ätzenden Alkalien färbt sie sich indigblau. Sie färbt, ähnlich wie das Alloxantin (s. S. 866), die Haut rot. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser wird die Amalinsäure in CO^2 und Dimethyloxamid: $C^2O^2(NH.CH^3)^2$, ver-

wandelt. Bei der trockenen Destillation liefert die Amalinsäure unter anderen Produkten Desoxyamalinsäure: $C^{12}H^{14}N^4O^6$.

Auf der Bildung von Amalinsäure beruht auch die folgende, zur Erkennung des Coffeïns gewöhnlich verwendete Reaktion: Coffeïn, mit etwa der zehnfachen Menge offizinellen Chlorwassers übergossen und damit derartig im Wasserbade erwärmt, daß die Flüssigkeit allmählich verdunstet, hinterläßt einen rotbraunen Rückstand, welcher bei Berührung mit wenig Ammoniak (s. S. 1815) eine schön purpurviolette Färbung annimmt.

Fügt man bei 50° zu mit Salzsäure versetztem Coffeïn (5 g) allmählich so viel Kaliumchlorat (1,9 g), daß die Menge des wirksamen Chlors 2 Atomen Sauerstoff äquivalent ist, so wird Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, und Isoapocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, gebildet (E. Fischer, H. Biltz).

Das Dimethylalloxan: $C^4(CH^3)^2N^2O^4 + 2H^2O$, kristallisiert in farblosen, verwitternden Tafeln, welche leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in Alkohol und in Äther sind. Seine Lösung färbt die Haut, ebenso Holz und Leinwand rot. Mit Eisenoxydulsulfat und wenig Ammoniak liefert es eine indigblaue Färbung. Schon bei 100° wird es unter Braunfärbung zersetzt. Schwefelwasserstoff führt es in wässeriger Lösung, unter Abscheidung von Schwefel, in Amalinsäure über.

Das Apocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, bildet prismatische, bei 147 bis 148° schmelzende Kristalle, welche leicht in heißem Wasser, Alkohol und Chloroform löslich sind. Beim Kochen mit Wasser geht es unter Abspaltung von CO^2 in das leicht lösliche Hypocoffeïn, $C^6H^7N^3O^3$, über, eine schwache Säure, welche sich in farblosen, bei 181° schmelzenden Kristallen abscheidet; durch längeres Kochen ihrer Lösung wird sie in Caffursäure: $C^6H^9N^3O^4$, verwandelt. Letztere Verbindung bildet farblose, bei 210 bis 220° schmelzende, tafelförmige Kristalle, die durch Kochen mit Bleiessig in Mesoxalsäure: $C^3H^4O^6$, Methylamin: $NH^2.CH^3$, und Methylharnstoff: $C^2H^6N^2O$, gespalten werden. Durch Erhitzen mit Wasser auf 150° oder beim gelinden Erwärmen mit Barytwasser geht das Hypocoffeïn in Caffolin: $C^5H^9N^3O^2$, über, welches aus Wasser in langen, bei 194 bis 196° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Das Caffolin verbindet sich nicht mit Säuren, sondern nur mit Basen (E. Fischer).

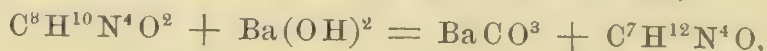
Das Isoapocoffeïn: $C^7H^7N^3O^5$, bildet vierseitige, quergestreifte pyramidenartige Kristalle, die bei 176 bis 177° schmelzen. Dieselben lösen sich leicht in Aceton, Methylalkohol und Essigäther, weniger leicht in Wasser und in Alkohol, schwer in Äther. Durch Überführung in die Silberverbindung $C^7H^6AgN^3O^5$ und darauffolgende Methylierung wird das Apocoffeïn und das Isoapocoffeïn in Allocoffeïn: $C^7H^6(CH^3)N^3O^5$, verwandelt.

Apocoffeïn und Isoapocoffeïn entstehen auch bei der Einwirkung von Methylharnstoff auf Dimethylalloxan in Salzsäure enthaltender Lösung (H. Biltz).

Wird Coffeïn (10 g) mit trockenem Brom (50 g) zusammengebracht, so entsteht zunächst ein Additionsprodukt: $C^8H^{10}N^4O^2Br^2$. Destilliert man nach 12stündiger Einwirkung das überschüssige Brom ab und erhitzt den Rückstand allmählich auf 150°, so resultiert Monobromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, als eine weiße, kristallinische, bei 206° schmelzende Masse, welche schwer löslich in Wasser und Alkohol, aber ziemlich leicht löslich in heißer Essigsäure und Salzsäure ist. Durch Erhitzen des Monobromcoffeïns mit der zehnfachen Menge alkoholischen Ammoniaks auf 130° wird Amidocoffeïn: $C^8H^9(NH^2)N^4O^2$, gebildet. Feine, in Wasser und Alkohol schwer lösliche,

oberhalb 360° schmelzende, sublimierbare Kristalle (E. Fischer). Setzt man eine mit Jodwasserstoffsäure stark angesäuerte Lösung von Coffeïn in verdünntem Alkohol einige Zeit lang der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so scheiden sich allmählich grüne, metallisch glänzende Prismen von jodwasserstoffsaurem Jodcoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2J^2, HJ + 1\frac{1}{2} H^2O$, aus. Als *Coffeïnum trijodatum* und **Jodocoffeïn** arzneilich empfohlen. Jodmethyl führt das Coffeïn in das gut in triklinen Tafeln kristallisierende Coffeïnmethyljodid: $C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3J + H^2O$, über, wenn es mit der entwässerten Base einige Stunden auf 130° erhitzt wird. Durch Erhitzen auf 190° zerfällt das Coffeïnmethyljodid in seine Komponenten: CH^3J und $C^8H^{10}N^4O^2$. Durch feuchtes Silberoxyd wird es in Coffeïnmethylhydroxyd: $C^8H^{10}N^4O^2 . CH^3 . OH + H^2O$, übergeführt, welches beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung zu einer strahlig-kristallinischen, in Wasser, Alkohol und Chloroform sehr leicht löslichen, in Äther und Petroleumäther fast unlöslichen Masse erstarrt. Durch Umkristallisieren aus Chloroform und Äther geht das Coffeïnmethylhydroxyd in feine Nadeln über, die wasserhaltig bei 90 bis 91°, wasserfrei bei 137 bis 138° schmelzen (E. Schmidt).

Kocht man das Coffeïn längere Zeit mit einer konzentrierten Lösung von Barythydrat, so scheidet sich Baryumcarbonat aus und wird Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, welches in Lösung bleibt, gebildet (Strecker):



$$C^8H^{10}N^4O^2 + Ba(OH)^2 = BaCO^3 + C^7H^{12}N^4O.$$

Nach Entfernung des überschüssigen Baryts mittels verdünnter Schwefelsäure scheidet sich bei genügender Konzentration, besonders auf Zusatz von Alkohol, das Sulfat der neuen Base: $C^7H^{12}N^4O, H^2SO^4$, in farblosen, nadelförmigen Kristallen aus. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung des Coffeïdinsulfats wird durch festes Ätzkali das freie Coffeïdin nur zum Teil, und zwar in öligen Tropfen, ausgeschieden; ein anderer Teil davon verbleibt in der wässerigen Lösung, der er durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden kann.

Das Coffeïdin: $C^7H^{12}N^4O$, bildet anfänglich eine ölige, neutral reagierende, leicht zersetzbare Flüssigkeit, welche jedoch allmählich zu einer seidenglänzenden, strahlig-kristallinischen Masse erstarrt. Es ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther. Mit Säuren verbindet es sich zu Salzen, die zum Teil gut kristallisieren. Wird es anhaltend mit Barythydratlösung gekocht, so wird es schließlich vollständig in CO^2, NH^3, Methylamin, Ameisensäure und Sarkosin (s. S. 448) zerlegt.

Beim Erhitzen mit Ätzkali in alkoholischer Lösung wird das Coffeïn ebenfalls in Coffeïdin verwandelt; wird es dagegen mit Ätzkali geschmolzen oder mit Natronkalk erhitzt, so findet unter Entwickelung von Ammoniak und Methylamin tiefer greifende Zersetzung statt. Läßt man das mit Wasser angerührte Coffeïn mit starker Kalilauge bei 30° so lange stehen, bis die Mischung klar geworden ist und säuert dann dieselbe durch Essigsäure an, so scheidet sich auf Zusatz von Kupferacetat (ein Überschuß ist zu vermeiden) ein blauer Niederschlag von coffeïdincarbonsaurem Kupfer: $(C^8H^{11}N^4O^3)^2Cu$, aus. Durch Zerlegen mit H^2S und Eindampfen der filtrierten Lösung wird die Coffeïdincarbonsäure: $C^8H^{12}N^4O^3$, als eine sauer reagierende, in Wasser und in Alkohol leicht lösliche, wenig kristallinische Masse erhalten. Durch Kochen mit Wasser zerfällt die Coffeïdincarbonsäure in CO^2 und Coffeïdin. Auch bei der Einwirkung von Barytwasser auf Coffeïdin (s. oben) wird Coffeïdincarbonsäure intermediär gebildet (Maly, Andreasch).

Von den allgemeinen Alkaloidreagenzien wird das Coffeïn in verdünnter, angesäuerter Lösung (1:1000) nur durch Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure (namentlich bei Gegenwart von freier Schwefelsäure), Gerbsäure (ein Überschuß des Reagens löst den Niederschlag wieder auf) und Wismutjodid-Jodkalium gefällt. Quecksilberjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Platinchlorid und Goldchlorid bewirken nur in konzentrierter Coffeïnlösung eine Fällung. Chloroform, Benzol und Amylalkohol nehmen das Coffeïn aus saurer Lösung vollständig auf, wenn sie wiederholt damit geschüttelt werden, während es durch Petroleumäther weder der sauren noch der alkalischen Lösung entzogen wird.

Anwendung. Das Coffeïn findet wegen seiner anregenden und belebenden Wirkung, die es auf das Nervensystem ausübt, arzneiliche Anwendung.

Prüfung. Die Reinheit des Coffeïns ergibt sich zunächst durch das Äußere — es bilde lange, weiße, seidenglänzende, verfilzte Nadeln — und durch die vollständige Flüchtigkeit. In der zehnfachen Menge kochenden Wassers löse es sich zu einer klaren, farblosen, neutral reagierenden Flüssigkeit auf, die auch auf Zusatz von Ammoniak keine Färbung erleide. Auch beim Durchfeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure und mit konzentrierter Salpetersäure erleide es keine Färbung: fremde Alkaloide, Salicin, Zucker usw.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns im Kaffee und im Tee übergieße man 6 g getrockneter und fein gepulverter Teeblätter bzw. 6 g fein gepulverten Kaffees (s. unten) mit 120 g Chloroform, füge nach einigen Minuten 6 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. zu und schüttele die Mischung während drei Stunden wiederholt kräftig um. Nachdem sich das Chloroform beim ruhigen Stehen vollkommen geklärt hat, filtriere man 100 g davon durch ein trockenes Filter in ein Kölbchen und destilliere dasselbe vollständig ab. Den Destillationsrückstand übergieße man mit 3 bis 4 ccm absoluten Alkohols, verdampfe zur Entfernung des Chloroforms zur Trockne, löse alsdann das Rohcoffeïn bei gelinder Wärme in einem Gemisch aus 3 ccm Alkohol und 7 ccm Wasser, füge der Lösung noch 20 ccm Wasser zu und schüttele, bis sich das Chlorophyll usw. zusammengeballt hat. Hierauf filtriere man die Lösung durch ein kleines, mit Wasser befeuchtetes Filter in ein dünnwandiges, gewogenes Schälchen, wasche Kölbchen und Filter mit Wasser nach, verdampfe zur Trockne, trockene den 5 g Tee oder Kaffee entsprechenden Rückstand noch kurze Zeit bei 100° und wäge ihn nach dem Erkalten im Exsikkator (C. Keller).

Der zur Coffeïnbestimmung zu verwendende Tee ist zuvor bei 100° zu trocknen, die in demselben ermittelte Coffeïnmenge daher unter Berücksichtigung der in dem ursprünglichen Untersuchungsmaterial enthaltenen Feuchtigkeitsmenge noch auf ursprüngliche, lufttrockene Substanz zu berechnen. Der gebrannte Kaffee kann nach dem Zerreiben direkt im lufttrockenen Zustande zur Coffeïnbestimmung verwendet werden; das gleiche gilt für die naturellen Kaffeebohnen, nachdem dieselben fein zermahlen oder zur leichteren Zerkleinerung zuvor schwach geröstet sind. Der Röstverlust ist bei der Berechnung des ermittelten Coffeïngehaltes auf das naturelle, ursprüngliche Material naturgemäß mit zu berücksichtigen.

Zur quantitativen Bestimmung des Coffeïns in Colanußpulver und Colapräparaten kann ebenfalls das Verfahren von Keller (s. oben) dienen.

Zum qualitativen Nachweis des Coffeïns dient sein Verhalten gegen Chlorwasser und Ammoniak (s. oben).

Methoxycoffeïn: $C^8H^9(O.CH^3)N^4O^2$, entsprechend dem Äthoxycoffeïn dargestellt, bildet farblose, bei 174° schmelzende Nadeln.

Äthoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^2H^5)N^4O^2$, wird dargestellt, indem man 3 Tle. Monobromcoffeïn (s. S. 1825) mit 10 Tln. Äthylalkohol und 2 Tln. Kalihydrat kocht, bis alles Bromcoffeïn gelöst ist, und dann siedend heiß filtriert. Beim Abkühlen des Filtrats scheidet sich Äthoxycoffeïn in Nadeln aus, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder aus verdünntem Alkohol leicht gereinigt werden können. Es bildet farblose, bei 140° schmelzende, fast unzersetzt flüchtige Nadeln, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird es in Chloräthyl und Oxycoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^3$ (Trimethylharnsäure), verwandelt. Letzteres bildet feine, gegen 345° schmelzende Nadeln, die sehr wenig in kaltem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Suspendiert man 10 Tle. Oxycoffeïn in 50 Tln. absoluten Alkohols und setzt unter starkem Abkühlen 12 bis 15 Tle. Brom zu, so wird Diäthoxy-Oxycoffeïn: $C^8H^{10}N^4O^3(O.C^2H^5)^2$, gebildet. Trikline, bei 195 bis 205° schmelzende Prismen, die schwer in kaltem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind (E. Fischer).

Phenoxycoffeïn: $C^8H^9(O.C^6H^5)N^4O^2$, wird entsprechend dem Äthoxycoffeïn aus Phenolnatrium und Bromcoffeïn dargestellt.

Salze des Coffeïns.

Das Coffeïn verbindet sich mit stärkeren Säuren zu wohl charakterisierten, meist gut kristallisierenden, sauer reagierenden Salzen. Die Beständigkeit derselben ist jedoch nur eine geringe; schon beim Zusammenbringen mit Wasser oder mit Alkohol findet eine teilweise, meist sogar eine vollständige Zersetzung in Säure und Base statt. Eine Ausnahme macht hiervon das Coffeïnoxalat: $(C^8H^{10}N^4O^2)^2C^2H^2O^4$, welches aus Wasser ohne Zersetzung umkristallisiert werden kann (Leipen). Die gleiche Veränderung erleiden die Salze flüchtiger Säuren beim Erhitzen auf 100°. Zur Darstellung dieser Verbindungen löst man das Coffeïn unter Anwendung von mäßiger Wärme in den betreffenden konzentrierten Säuren auf und überläßt die erzielten Lösungen dann der Kristallisation. Meist scheiden sich die gebildeten Salze schon beim Abkühlen ihrer Lösungen in Kristallen aus, wenn nicht, so tritt die Kristallisation ein bei der Aufbewahrung der Lösungen über Chlorcalcium und Ätzkalk. Aus den Lösungen in verdünnten Säuren scheidet sich das Coffeïn unverändert wieder aus (E. Schmidt).

Coffeïnhydrochlorid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HCl + 2H^2O$, bildet farblose, durchsichtige, wohl ausgebildete, prismatische Kristalle, welche schon beim Aufbewahren an der Luft infolge einer teilweisen Zersetzung trübe und undurchsichtig werden. Bei 100° findet vollständige Zersetzung statt; der verbleibende Rückstand besteht somit aus reinem Coffeïn. Mit Goldchlorid verbindet es sich zu dem in Wasser ziemlich schwer löslichen Doppelsalz: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HCl + AuCl^3 + 2H^2O$, welches sich beim Erkalten heiß gemischter, verdünnter Lösungen von Coffeïn und Goldchlorid in verdünnter Salzsäure in glänzenden, gelben, bei 242 bis 243° schmelzenden Nadeln oder Blättchen abscheidet. Das Platindoppelsalz: $(C^8H^{10}N^4O^2, HCl)^2 + PtCl^4$, bildet kleine, nadelförmige, häufig zu Warzen gruppierte Kristalle.

Coffeïnhydrobromid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HBr + 2H^2O$, scheidet sich in farblosen, durchsichtigen Kristallen aus, welche etwas luftbeständiger sind als die des Hydrochlorids. Aus der Lösung des Coffeïns in sehr konzentrierter Bromwasserstoffsäure scheidet sich beim Stehen derselben über Ätzkalk ein saures, wenig beständiges Salz aus.

Coffeïnnitrat: $C^8H^{10}N^4O^2$, HNO^3, resultiert in farblosen, tafelförmigen Kristallen beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Coffeïn in starker Salpetersäure.

Coffeïnsulfat: $C^8H^{10}N^4O^2$, H^2SO^4, scheidet sich aus heißer, alkoholischer Coffeïnlösung (1 : 10), die mit Schwefelsäure bis zur stark sauren Reaktion versetzt ist, beim Erkalten allmählich in farblosen, zu Rosetten gruppierten, durchsichtigen Nadeln ab, welche bei längerer Aufbewahrung undurchsichtig werden.

Coffeïnacetat: $C^8H^{10}N^4O^2$, $2\,C^2H^4O^2$, scheidet sich aus der Lösung des Coffeïns in heißem Eisessig beim Erkalten in feinen, weißen Nadeln aus, die beim Liegen an der Luft ihren Gehalt an Essigsäure rasch verlieren. Coffeïnvalerianat, bereitet durch Lösen von Coffeïn in heißer, reiner Valeriansäure, bildet feine, weiße, nach Valeriansäure riechende Nadeln von wechselnder Zusammensetzung, welche beim Liegen an der Luft, sowie bei Berührung mit Wasser, Alkohol und Äther zersetzt werden. Das *Coffeïnum valerianicum* des Handels besteht häufig nur aus reinem, etwas nach Valeriansäure riechendem Coffeïn. Auch das Coffeïnsalicylat uud das Coffeïncitrat des Handels sind bisweilen nur Gemenge von Coffeïn mit den betreffenden Säuren. Ein wirkliches Coffeïncitrat: $C^8H^{10}N^4O^2$, $C^6H^8O^7$, wird als eine weiße, kristallinische Masse erhalten beim freiwilligen Verdunstenlassen einer Lösung von je 5 Tln. Coffeïn und Citronensäure in 10 Tln. Wasser.

Mit Silbernitrat ($C^8H^{10}N^4O^2$, $AgNO^3$) und mit Quecksilberchlorid ($C^8H^{10}N^4O^2$, $HgCl^2$) verbindet sich das Coffeïn zu kristallisierbaren Doppelsalzen. Dieselben werden gebildet beim Vermischen der wässerigen Lösung des Coffeïns mit der des Silbernitrats bzw. des Quecksilberchlorids. Ähnliche Verbindungen liefert es auch mit Quecksilberbromid und Quecksilbercyanid: $C^8H^{10}N^4O^2$, $HgBr^2$ und $C^8H^{10}N^4O^2$, $Hg(CN)^2$.

Chloral-Coffeïn wird durch Zusammenbringen von 212 Tln. Coffeïn und 165,5 Tln. Chloralhydrat in konzentrierter wässeriger oder alkoholischer Lösung und Verdunsten des klaren Liquidums bei mäßiger Wärme erhalten. Farblose, glänzende Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind (Schering).

Doppelsalze des Coffeïns. Das Coffeïn verbindet sich mit Bromnatrium, sowie mit den Natriumsalzen der Citronensäure, Benzoesäure, Salicylsäure und Zimtsäure zu amorphen, in Wasser sehr leicht löslichen Doppelsalzen. Dieselben werden dargestellt durch Auflösen von Coffeïn in der berechneten, erwärmten, konzentrierten Salzlösung und Eintrocknen der hierdurch erzielten Lösung bei mäßiger Wärme.

Coffeïn-Natriumbenzoat, durch Eindampfen einer Lösung von 50 Tln. Coffeïn und 60 Tln. Natriumbenzoat in 200 Tln. Wasser zu erhalten, bildet eine weiße, amorphe, in 2 Tln. Wasser und in 50 Tln. Alkohol von 90 Proz. lösliche Masse von aromatisch-bitterem Geschmack. Die wässerige Lösung des Präparates gibt mit Eisenchlorid einen rotbraunen Niederschlag. Das Präparat enthalte 47,2 Proz. Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$, bzw. 43,3 Proz. $C^8H^{10}N^4O^2$.

Coffeïn-Natriumsalicylat ist obigem Präparat sehr ähnlich. Dasselbe ist durch Eindampfen einer Lösung von 50 Tln. Coffeïn und 60 Tln. Natriumsalicylat in 200 Tln. Wasser darzustellen. Eisenchloridlösung ruft in der wässerigen Lösung eine violette Färbung hervor. Das Präparat enthalte 47,2 Proz. Coffeïn: $C^8H^{10}N^4O^2 + H^2O$, bzw. 43,3 Proz. $C^8H^{10}N^4O^2$.

Um in dem Coffeïn-Natriumbenzoat oder -salicylat, die zum arzneilichen Gebrauch empfohlen sind, den Gehalt an Coffeïn zu bestimmen, koche man 1 g davon wiederholt mit Chloroform aus, oder schüttle die Lösung von 1 g

in 5 ccm Wasser viermal mit je 5 ccm Chloroform aus, lasse die filtrierten Auszüge in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen oder Becherglase verdunsten und trockene den Rückstand kurze Zeit bei 100°. Derselbe betrage mindestens 0,4 g. Bei 100° verliere das Coffeïn-Natriumbenzoat oder -salicylat nicht mehr als 5 Proz. an Gewicht.

Coffeïn-Natriumcitrat wird mit 52 Proz. Coffeïn, Coffeïn-Ammoniumcitrat mit 54 Proz. Coffeïn, Coffeïn-Natriumcinnamylat, **Hetol-Coffeïn,** mit 62 Proz. Coffeïn und Coffeïn-Bromnatrium mit 52 Proz. Coffeïn in den Handel gebracht.

Coffeïnsulfosaures Natrium: $C^8H^9N^4O^2.SO^3Na$, wird unter der Bezeichnung **Symphorol, Symphorol-Na, Nasrol** arzneilich empfohlen. Zur Darstellung desselben werden 100 Tle. Chlorcoffeïn: $C^8H^9ClN^4O^2$, oder eine entsprechende Menge Bromcoffeïn: $C^8H^9BrN^4O^2$, mit 75 Tln. wasserfreien Natriumsulfits: Na^2SO^3, und 1000 Tln. Wasser acht Stunden lang im Autoklaven auf 150° erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das coffeïnsulfosaure Natrium vermöge seiner geringen Löslichkeit in kaltem Wasser fast vollständig als ein weißes, kristallinisches, bitter schmeckendes Pulver ab (Höchster Farbwerke.)

Die dem coffeïnsulfosauren Natrium entsprechende Lithium- und Strontiumverbindung wird als Symphorol-Li bzw. Symphorol-Sr bezeichnet.

Basicin ist ein Gemisch aus 1 Tl. Coffeïn und 2 Tln. Chininhydrochlorid.

Über Jodol-Coffeïn s. S. 1515, über Migränin S. 1522.

Äthyltheobromin: $C^7H^7(C^2H^5)N^4O^2$, entsprechend dem Coffeïn (siehe S. 1822) durch Erhitzen gleicher Moleküle Theobromin, Kalihydrat und Jodäthyl in alkoholischer Lösung dargestellt, bildet farblose, dem Coffeïn ähnliche, bei 165° schmelzende Nadeln. Propyltheobromin: $C^7H^7(C^3H^7)N^4O^2$, kristallisiert in farblosen, bei 136° schmelzenden Nadeln. Isobutyltheobromin: $C^7H^7(C^4H^9)N^4O^2$, bildet weiße, warzenförmige, bei 130° schmelzende Kristalle (v. d. Slooten).

Coffearin: $C^7H^7NO^2$, welches in den Mutterlaugen von der Coffeïndarstellung aus Kaffee enthalten ist, ist identisch mit dem Trigonellin (s. S. 1501).

Gelsemin[1]). *Gelsemininum*, Gelseminin. Das Gelsemin und das Gelseminin sind anscheinend die wirksamen Bestandteile der aus der Wurzel des wilden Jasmins, *Gelsemium sempervirens*, dargestellten, besonders in Nord-Amerika arzneilich angewendeten Präparate, des *Extractum Gelsemii fluidum*, der *Tinctura Gelsemii* und des rohen, harzartigen Gelsemins. Die Kenntnis dieser Alkaloide ist bisher eine sehr lückenhafte. Das *Extractum fluidum* ist ein konzentrierter spirituöser Auszug der Wurzel, das harzartige Gelsemin (*Resinoïdium Gelsemii*) ein dem Podophyllin (s. S. 1440) entsprechendes Harz. Die sogenannte Gelseminsäure ist identisch mit dem β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$ (E. Schmidt).

Zur Darstellung des Gelsemins und des Gelseminins erschöpft man die Gelsemiumwurzel mit 50 proz. Alkohol, konzentriert die erhaltenen Auszüge und versetzt die von dem ausgeschiedenen Harz getrennte Flüssigkeit mit so viel Bleiessig, als hierdurch noch ein Niederschlag entsteht. Die von dem

[1]) Nach Sonnenschein: $C^{11}H^{19}NO^2$; nach Gerrard: $C^{24}H^{28}N^2O^4$; nach Thompson: $C^{54}H^{68}N^4O^{12}$; nach Cushny: $C^{49}H^{63}N^5O^{14}$; nach Spiegel und Goeldner: $C^{22}H^{26}N^2O^3$; nach Ch. W. Moore: $C^{20}H^{22}N^2O^2$ (Schmelzp. 178°).

Bleiniederschlag abfiltrierte, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleiüberschuß befreite saure Flüssigkeit wird alsdann zunächst mit Äther zur Entfernung des Methyläsculetins ausgeschüttelt, hierauf mit Kalilauge alkalisch gemacht und von neuem mit Äther geschüttelt. Bei der freiwilligen Verdunstung des letzten Ätherauszuges bleibt das Gelsemin im Verein mit dem Gelseminin als eine farblose, harzartige Masse zurück. Um beide Alkaloide zu trennen, führt man dieselben in Hydrochloride über und kristallisiert letztere aus Alkohol um. Hierbei wird Gelseminhydrochlorid in farblosen, schwer löslichen Kristallen gewonnen, während Gelsemininhydrochlorid als nicht kristallisierendes Salz in den Mutterlaugen verbleibt. Aus diesen Salzen lassen sich die freien Basen durch Natriumcarbonatlösung abscheiden und durch Auflösen in Äther und freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen weiter reinigen.

Das Gelsemin bildet kleine, weiße, bei 154° schmelzende Kriställchen oder ein weißes, amorphes, alkalisch reagierendes, giftig wirkendes Pulver von stark bitterem Geschmack. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich aber in Alkohol, Äther und Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung; auf Zusatz von Kaliumdichromat (s. Strychnin) tritt eine rote, violette und endlich eine bläulichgrüne Färbung auf. Ceroxyduloxyd (Ce^3O^4) ruft unter den gleichen Bedingungen eine kirschrote Färbung hervor (Dragendorff). Konzentrierte Salpetersäure löst das Gelsemin farblos auf, bei längerem Stehen oder beim gelinden Erwärmen tritt jedoch eine Grünfärbung auf. Die physiologische Wirkung des Gelsemins hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der des Strychnins und Curarins. Konzentrierte Schwefelsäure und etwas Zucker färben das Gelsemin rotblau. Aus einer verdünnten Lösung von Ferricyankalium und Eisenchlorid scheidet Gelsemin einen blauen Niederschlag ab. Die Mehrzahl der allgemeinen Alkaloidreagenzien ruft in der Lösung des Gelsemins Fällungen hervor. Die Salze desselben sind zum Teil kristallisierbar (HCl-, HBr-, HJ- und HNO^3-Verbindung).

Gelseminin: $C^{42}H^{47}N^3O^{14}$ (?), bildet eine amorphe, alkalisch reagierende, weißliche Masse, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Auch die Salze des Gelseminins sind amorph. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber, konzentrierte Salpetersäure mit grüner Farbe. Fügt man der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumdichromat zu, so tritt eine violette und später eine grüne Färbung ein. Das Gelseminin wirkt stark giftig; es erweitert die Pupille (Cushny).

Lycopodin: $C^{32}H^{52}N^2O^3$, ist in dem Kraut von *Lycopodium complanatum* enthalten. Zu seiner Darstellung wird das trockene Kraut mit 90proz. Alkohol ausgekocht, der Auszug durch Destillieren von Alkohol befreit, der Rückstand mit lauwarmem Wasser ausgezogen, diese wässerige Lösung mit Bleiessig gefällt, das Filtrat durch H^2S von Blei befreit, eingedampft, mit Natronlauge stark alkalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand, welcher nach dem Abdestillieren der ätherischen Lösung verbleibt, wird in das salzsaure Salz verwandelt, dieses durch Umkristallisation gereinigt und aus seiner konzentrierten wässerigen Lösung alsdann die freie Base durch Zusatz von Natronlauge und festem Kalihydrat ausgeschieden. Die Base scheidet sich hierbei zunächst als harzartige Masse aus, die sich jedoch beim ruhigen Stehen in farblose, monokline, bei 114 bis 115° schmelzende Prismen verwandelt. Das Lycopodin ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Amylalkohol. Es schmeckt rein bitter. Sein Chlorhydrat: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + H^2O$, und sein Golddoppelsalz: $C^{32}H^{52}N^2O^3, 2\,HCl + 2\,AuCl^3 + H^2O$, sind kristallisierbar (Boedecker).

Pillijanin: $C^{15}H^{24}N^2O$, ist ein Alkaloid benannt, welches in dem Kraut von *Lycopodium Saururus*, einer in dem tropischen Südamerika heimischen Lycopodiacee, vorkommt. Dasselbe kann in ähnlicher Weise wie das Lycopodin gewonnen werden. Es bildet farblose, federartig gruppierte, bei 64 bis 65° schmelzende, coniinartig riechende Nadeln. Die Salze des Pillijanins sind kristallisierbar (Arata, Canzoneri).

Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$ oder $HO.N(CH^3)^3.CH^2-CH(OH)^2$, findet sich neben Cholin (Amanitin, s. S. 771) in wechselnden Mengen in dem Fliegenpilz, *Agaricus muscarius* (Schmiedeberg, Koppe, Harnack, Nothnagel). Da der Gehalt der Fliegenpilze an Muscarin wesentlich von den klimatischen Verhältnissen beeinflußt wird, so daß dieselben bisweilen, neben beträchtlichen Mengen von Cholin, wenig oder gar kein Muscarin enthalten, so gewinnt es den Anschein, als ob das Muscarin durch Oxydation, vielleicht unter Mitwirkung eines in den Fliegenpilzen enthaltenen Enzyms (einer Oxydase) erst aus dem naturellen Cholin gebildet wird. Es hat diese Vermutung insofern eine gewisse Berechtigung, als bereits beobachtet ist, daß auch andere cholinhaltige Materialien, z. B. Paraguaytee (P. Süß), unter besonderen Bedingungen Muscarin oder eine dem Muscarin nahestehende Base bilden und infolgedessen stark giftig wirken. Muscarin ist von Brieger auch aus faulem Dorschfleisch isoliert worden. Auch in *Russula emetica* (Kobert), in *Amanita pantherina*, sowie in *Boletus luridus*, in letzterem neben der in bordeauxroten Nadeln kristallisierenden Luridussäure, scheint Muscarin, neben anderen, giftig wirkenden Stoffen, vorzukommen (R. Böhm). Zur Darstellung desselben extrahiert man bei mäßiger Temperatur getrocknete und zerkleinerte Fliegenpilze wiederholt mit starkem Alkohol, nimmt den Verdunstungsrückstand dieser Auszüge mit Wasser auf, filtriert die Lösung zur Entfernung des Fettes und versetzt sie alsdann mit Bleiessig und Ammoniak im geringen Überschuß. Nach dem Abfiltrieren des Bleiniederschlages und Entfernen des Bleiüberschusses aus dem Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure wird das Muscarin durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung vollständig ausgefällt, der entstandene Niederschlag, nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure, abfiltriert und mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Die zur Fällung dienende Lösung des Quecksilberjodid-Jodkaliums darf kein überschüssiges Jodkalium enthalten, da dieses die Fällung verhindert. Um das Muscarin, welches sich noch in dem Filtrat des durch obiges Fällungsmittel erzeugten Niederschlages befindet, abzuscheiden, versetzt man dasselbe mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion, leitet H^2S bis zur Sättigung ein, fällt nach dem Filtrieren das Jod durch Bleiessig, den Überschuß von Blei durch Schwefelsäure aus, dampft die Flüssigkeit ein und fällt aufs neue mit Quecksilberjodid-Jodkalium. Die auf diese Weise erhaltenen Alkaloidniederschläge werden hierauf mit einem gleichen Volumen feuchten Barythydrats gemengt, in Wasser suspendiert und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Zu dem Filtrat vom ausgeschiedenen Quecksilbersulfid fügt man alsdann, nach dem Verjagen des Schwefelwasserstoffs, verdünnte Schwefelsäure bis zur schwach sauren Reaktion, bezüglich bis zur vollständigen Ausfällung des Baryums. Hierauf digeriert man die filtrierte Mischung, zur Entfernung des Jods, mit überschüssigem, frisch gefälltem Chlorsilber und unterwirft sie alsdann, nach genügender Konzentration, einer fraktionierten Fällung mit Goldchloridlösung. Hierbei scheidet sich zunächst das noch beigemengte Cholin als Cholingoldchlorid aus, während das Muscarin in der Mutterlauge verbleibt und hieraus durch weiteren Goldchloridzusatz als Golddoppelsalz gewonnen werden kann.

Noch exakter läßt sich das Cholin vom Muscarin durch Überführung in die Platindoppelsalze trennen. Zu diesem Zweck versetzt man obige Flüssigkeit mit Platinchlorid im Überschuß und läßt diese Mischung langsam im Vakuum verdunsten. Das Cholinplatinchlorid scheidet sich hierbei in großen tafelförmigen Kristallen aus, die sich durch Auslesen von den kleinen, oktaedrischen Muscarinplatinchloridkristallen trennen lassen. Um aus dem Muscarinplatinchlorid das Muscarin selbst zu isolieren, dampft man ersteres mit überschüssiger Chlorkaliumlösung zur Trockne ein, extrahiert den zerriebenen Rückstand mit starkem Alkohol, verdunstet diesen Auszug bei mäßiger Wärme und löst das restierende Muscarinchlorid von neuem in Alkohol auf. Durch vorsichtigen Zusatz von feuchtem Silberoxyd, nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser, läßt sich dieses Chlorid alsdann in freies Muscarin verwandeln. Die so gewonnene Muscarinlösung ist schließlich im Vakuum zu verdunsten, der Rückstand nochmals in absolutem Alkohol zu lösen und die filtrierte Lösung von neuem in der gleichen Weise zu verdampfen.

Das Muscarin ist ein farb-, geruch- und geschmackloser, stark alkalisch reagierender Sirup, der beim Stehen über Schwefelsäure allmählich kristallinisch wird, an der Luft jedoch rasch wieder zerfließt. Es ist in Wasser und in Alkohol in jedem Verhältnis, sehr wenig in Chloroform, gar nicht in Äther löslich. Das Muscarin ist eine starke, äußerst giftig wirkende Base. Wird sie im festen Zustande erhitzt, so schmilzt sie zunächst, alsdann bräunt sie sich gegen 80^0, wird über 100^0 wieder fest, um sich bei höherer Temperatur unter Entwickelung eines schwachen, tabakähnlichen Geruchs zu zersetzen. Beim Erhitzen mit feuchtem Ätzkali oder mit Bleioxyd entwickelt sie Trimethylamin.

Das aus Cholin dargestellte Pseudomuscarin (s. S. 773) steht chemisch und physiologisch dem naturellen Muscarin sehr nahe, ja ist vielleicht sogar damit identisch. Beide Muscarine lassen sich durch Reduktion in Cholin, durch Oxydation in Betain verwandeln. Über Isomuscarin s. S. 773.

Die Salze des Muscarins sind zerfließlich. Das Muscarinplatinchlorid: $(C^5H^{14}NO^2 . Cl)^2 + PtCl^4 + 2 H^2O$, bildet schwer lösliche, orangegelbe Kristalle, die bei 100^0 das Kristallwasser noch nicht verlieren; das Muscaringoldchlorid: $C^5H^{14}NO^2 . Cl + AuCl^3$, kristallisiert in gelben Nadeln oder Prismen.

In dem *Agaricus atrotomentosus* sind neben einem chinonartigen, in dunkelbraunen Blättchen kristallisierenden Stoffe: $C^{11}H^6O^2(OH)^2$, ebenfalls Alkaloide vorhanden, die jedoch bisher nicht näher untersucht sind. Das gleiche gilt von den Basen des *Agaricus bulbosus* und des *A. integer* (Thörner).

Die Giftigkeit von *Amanita phalloides*, *A. virescens*, *A. citrina*, *A. candida* usw. ist auf ein Toxalbumin, das Phallin, welches ähnlich wie das Ricin und das Abrin wirkt, zurückzuführen (R. Kobert). Ob diese Pilze neben Phallin noch ein strychninähnliches Alkaloid: Bulbosin (Boudier), Phalloidin (Oré), enthalten, ist sehr zweifelhaft. Das giftige Agens der *Helvella esculenta* ist die amorphe Helvellasäure: $C^{12}H^{20}O^7$ (R. Böhm, E. Külz).

Alkaloide des Mutterkorns.

Das offizinelle Mutterkorn, *Secale cornutum*, ist der Pilz *Claviceps purpurea* in demjenigen Entwickelungsstadium, welches seinen Ruhezustand darstellt. Diese Entwickelungsstufe, das Sclerotium jener Pilzart, findet sich vorzugsweise in den Ähren des Roggens, sie kommt jedoch auch vor an vielen anderen Gramineen und einigen Cyperaceen. Obschon die Bestandteile des

Mutterkorns wiederholt den Gegenstand eingehender Untersuchungen gebildet haben, so ist doch die Kenntnis derselben immer noch eine lückenhafte. An Alkaloiden sollen nach den älteren Angaben von Wenzell, Dragendorff, Kobert u. a. in demselben vorkommen das Ergotin, das Ecbolin, das Ergotinin, das Cornutin und das Pikrosclerotin. Bei allen diesen Alkaloiden scheint es sich jedoch nur um unreine Präparate oder um Zersetzungsprodukte des Ergotoxins bzw. des eigentlichen Ergotinins zu handeln, von denen letzteres 1875 von Ch. Tanret und 1894 von C. C. Keller im reinen Zustande isoliert wurde.

Die chemische Natur der Mutterkornbestandteile, besonders derjenigen, welche die typische Wirkung der Droge verursachen, ist erst in der Neuzeit durch die Arbeiten von F. Kraft, G. Barger, H. Dale, F. H. Carr, Ch. Tanret u. a. aufgeklärt worden.

Nach Barger und Dale wird die Wirksamkeit des Mutterkorns und der daraus dargestellten Präparate hauptsächlich durch die Gegenwart von zwei Substanzen bedingt: 1. Durch das Ergotoxin, welches Gangrän des Hahnenkammes, Blutdrucksteigerung und Kontraktion des Uterus erzeugt, sowie eine charakteristische Lähmung des Bauchsympathikus hervorruft. Das Ergotoxin ist auch der wirksame Bestandteil der mit dem Namen Sphacelinsäure, Sphacelotoxin usw. belegten Mutterkornpräparate. 2. Durch das p-Oxyphenyläthylamin (s. S. 1190), dessen Wirkung der des Adrenalins (s. S. 1106) nahe steht. Dem Ergotinin fehlt die typische Mutterkornwirkung.

Ob die mit dem Namen Ergothionin, Secaleamidosulfosäure und Secalonsäure belegten, neuerdings aus dem Mutterkorn isolierten Verbindungen in gewissem Umfange ebenfalls an der typischen Wirkung dieser Droge beteiligt sind, ist zurzeit unbekannt. Das gleiche gilt von der von A. Rieländer, D. Ackermann und F. Kutscher dargestellten Secalebase $C^6H^9NO^2$ (?), welche durch starke Giftigkeit ausgezeichnet ist, und noch anderen, in dem Mutterkorn enthaltenen Stoffen. Über das Agmatin s. dort.

Das Clavin, welches von E. Vahlen als der wirksame Bestandteil des Mutterkorns bezeichnet wurde, hat sich nach den Untersuchungen von Barger und Dale als ein Gemisch aus Leucin (s. S. 472) und Amidovaleriansäure (s. S. 461) herausgestellt.

Zur Darstellung des Ergotoxins und Ergotinins extrahiert man 3 kg Mutterkornpulver mit 800 g Wasser und 4,5 kg Äther durch einstündiges Schütteln, läßt dann den Äther möglichst abfließen und wiederholt das Ausziehen mit Äther noch mehrere Male in derselben Weise. Die vereinigten Ätherauszüge werden hierauf durch Abdestillieren bis auf etwa 3 kg eingeengt und mit Weinsäurelösung von 0,5 Proz. ausgeschüttelt. Die filtrierten sauren Auszüge werden dann mit Sodalösung übersättigt, das abgeschiedene Rohalkaloid (0,2 bis 0,25 Proz.) gesammelt, ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Aus diesem Rohalkaloid läßt sich hierauf durch Umkristallisation aus Methyl- oder Äthylalkohol leicht das Ergotinin im kristallisierten Zustande gewinnen.

Zur Gewinnung des Ergotoxins werden die Mutterlaugen des Ergotinins eingedampft, der Rückstand wird dann in 3 Tln. Eisessig gelöst, die Lösung auf 300 Tle. mit Wasser verdünnt, klar filtriert und mit einer Lösung von 1 Tl. wasserfreien Natriumsulfats in 100 Tln. Wasser versetzt. Hierdurch scheidet sich das sehr schwer lösliche Ergotoxinsulfat aus, während das noch vorhandene Ergotinin in Lösung bleibt. Das durch Umkristallisieren gereinigte Ergotoxinsulfat wird schließlich zur Gewinnung der freien Base im feuchten Zustande mit etwas Wasser angerührt und mit reichlich Äther und

der zur Zersetzung nötigen Menge Soda geschüttelt. Die ätherische Ergotoxinlösung ist schließlich mit schwach geglühtem Natriumsulfat zu entwässern und der Äther im Vakuum ohne Erwärmung abzudestillieren (F. Kraft).

Das **Ergotoxin:** $C^{35}H^{41}N^5O^6$, Hydroergotinin, bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches bei 160 bis 162° schmilzt. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Äther, sowie in siedendem Benzol (1 : 5). Rechtsdrehend. Durch Kochen mit Methylalkohol geht das Ergotoxin unter Abspaltung von Wasser in Ergotinin: $C^{35}H^{39}N^5O^5$, über. Umgekehrt läßt sich das Ergotinin in Ergotoxin verwandeln, indem man dasselbe in 3 Tln. Eisessig löst, die Lösung mit Wasser zu 100 Tln. verdünnt und dieselbe dann 10 Tage lang stehen läßt. Das Ergotinin ist daher als ein Anhydrid bzw. als ein Lacton oder Lactam des Ergotoxins anzusehen. Das in Natronlauge lösliche Ergotoxin scheint eine CO . OH-Gruppe zu enthalten, welche dem in Natronlauge unlöslichen Ergotinin fehlt. Die Salze des Ergotoxins sind in Wasser sehr schwer löslich, z. B. das Sulfat 1 : 8000; dieselben sind kristallisierbar. Das Ergotoxin verhält sich beim Erhitzen ebenso wie das Ergotinin und liefert auch die gleichen Reaktionen (s. unten).

Das **Ergotinin:** $C^{35}H^{39}N^5O^5$, bildet farblose, nadelförmige, schwach alkalisch reagierende, bei 219° schmelzende Kristalle, welche kaum in Wasser, leichter in Äther und Chloroform löslich sind. Dasselbe löst sich in 60 Tln. siedendem Alkohol und in 150 Tln. siedendem Benzol. Die Lösungen desselben fluoreszieren, namentlich nach dem Ansäuern, blauviolett. Rechtsdrehend. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es zunächst gelblich, nach einigen Stunden violett und endlich blau gefärbt. Löst man eine geringe Menge Ergotinin in 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure und fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu, so nimmt die Mischung eine tief orangerote Färbung an, welche bald in ein tiefes Rot übergeht, während sich die Flüssigkeit am Rande bläulich bis bläulichgrün färbt. Löst man ferner einige Milligramm Ergotinin in etwa 4 ccm Eisessig, fügt eine Spur Eisenchloridlösung zu und unterschichtet diese Mischung mit konzentrierter Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche eine prächtige Violettfärbung auf.

Die Salze des Ergotinins sind viel leichter löslich als die des Ergotoxins, dieselben sind schwer kristallisierbar. Sie lassen sich darstellen, wenn man die Lösung des Alkaloids in Chloroform mit Äther verdünnt und dann eine ätherische Lösung der betreffenden Säure zufügt. Die hierbei ausfallenden Salze sind zu sammeln, mit Äther auszuwaschen und vor Licht geschützt zu trocknen. Das Hydrochlorid, das Tartrat und das Citrat bilden weiße, zum Teil kristallinische, nicht hygroskopische Pulver, welche leicht löslich in Wasser, schwerer löslich in verdünnten Säuren sind.

Beim Erhitzen von Ergotinin und Ergotoxin auf 220 bis 240° bei 2 mm Druck sublimiert Isobutyrylformamid: $(CH^3)^2CH—CO.CO—NH^2$, in farblosen, bei 109° schmelzenden Blättchen. Die Lösungen des Ergotinins und Ergotoxins in verdünnter Essigsäure werden durch Kaliumquecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Pikrinsäure, Gerbsäure, Goldchlorid, Platinchlorid, Bromwasser usw. gefällt. Chloroform entzieht das Ergotinin und das Ergotoxin, die beide nur den Charakter schwacher Basen besitzen, der neutralen oder schwach sauren Lösung.

Ergothionin: $C^9H^{15}N^3O^2S + 2H^2O$, ist nach Ch. Tanret zu 0,1 Proz. in dem Mutterkorn enthalten. Zu dessen Gewinnung wird das alkalisch gemachte Mutterkornextrakt durch Ausschütteln mit Chloroform von sonstigen Alkaloiden befreit und die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit alsdann

mit warmer Quecksilberchloridlösung von 8 Proz. ausgefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wird hierauf, nach dem Auswaschen, durch H^2S zerlegt und das Filtrat zum dünnen Sirup eingedampft. Hieraus scheidet sich allmählich das Ergothioninhydrochlorid in Kristallen aus. Die freie Base läßt sich aus diesem Hydrochlorid, nach Zusatz von Calciumcarbonat, durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol von 60 Proz. gewinnen.

Das Ergothionin kristallisiert aus Wasser in farblosen, monoklinen Nadeln, welche über Schwefelsäure das Kristallwasser verlieren. Es löst sich in 8,6 Tln. Wasser von 20°; in starkem Alkohol ist es schwer löslich. Rechtsdrehend. Das Ergothionin schmilzt bei 290°. Beim Aufbewahren nimmt es einen unangenehmen Geruch an. Dasselbe ist eine schwache, gegen Lackmus neutral reagierende Base, die jedoch mit Säuren kristallisierbare Salze liefert. Nach dem Schmelzen mit Alkali entwickeln dieselben beim Ansäuern H^2S. Beim Erwärmen mit Kalilauge und Chloroform nehmen das Ergothionin und seine Salze eine grüne Färbung an, die beim Ansäuern in Blau übergeht.

Die Secalebase $C^6H^9NO^2$ (?), welche von Rieländer, Ackermann und Kutscher durch ammoniakalische Silbernitratlösung aus Mutterkornextrakt abgeschieden ist und sich durch starke, physiologische Wirksamkeit auszeichnet, scheint zu dem Histidin (s. dort) in Beziehung zu stehen. Das in Wasser schwer lösliche Pikrolonat derselben schmilzt bei 225°.

Secaleamidosulfosäure: $C^{15}H^{26}O^{15}(NH^2)SO^3H$, ist ein Bestandteil des früher als Ergotinsäure, Ergotsäure und Sclerotinsäure bezeichneten Produkts (F. Kraft). Zur Darstellung der Secaleamidosulfosäure wird das mit Äther extrahierte Mutterkornpulver mehrmals mit Wasser ausgezogen, diese Auszüge werden dann mit Bleiacetat gereinigt und die filtrierten Lösungen hierauf mit Bleiessig und Ammoniak ausgefällt. Der hierdurch erhaltene Niederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, abgepreßt, in Wasser suspendiert und mit H^2S zerlegt. Das Filtrat wird hierauf im Vakuum zum Sirup eingedampft, letzterer mit Alkohol ausgefällt, der gebildete Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Um aus dieser sogenannten Ergotinsäure die Secaleamidosulfosäure zu isolieren, löst man dieses Rohprodukt in Wasser und erwärmt die Lösung 12 Stunden lang mit frisch gefälltem Bleicarbonat auf dem Wasserbade. Nach dem Filtrieren wird die filtrierte Lösung mit Ammoniak gefällt, das ausgeschiedene Bleisalz gesammelt, ausgewaschen und mit H^2S von neuem zerlegt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird dann auf ein kleines Volum eingedampft und schließlich mit Alkohol fraktioniert gefällt.

Die Secaleamidosulfosäure bildet farblose, bei 200° schmelzende Prismen, die sich leicht in Wasser mit stark saurer Reaktion lösen. In Alkohol ist dieselbe sehr wenig löslich. Silbernitrat erzeugt in der wässerigen Lösung, nach Zusatz von etwas Ammoniak, einen weißen, sich beim Kochen nicht verändernden Niederschlag.

Secalonsäure: $C^{14}H^{14}O^6$, ist zu etwa 2 Proz. in dem Mutterkorn enthalten (F. Kraft). Zur Darstellung dieser Säure wird das mit Petroleumäther entfettete Mutterkornpulver im Perkolator mit Chloroform erschöpft, der Auszug durch Destillation möglichst von Chloroform befreit und der Rückstand dann so lange mit Petroleumäther behandelt, bis ein trockenes graugrünes Pulver zurückbleibt. Letzteres wird hierauf mit der 2,5 fachen Menge Eisessig verrieben, der dünne Brei abgesogen und der Rückstand mit kleinen Mengen Eisessig ausgewaschen. Nach dem Verdunsten des Eisessigs wird alsdann die gelbe Masse zur Entfernung des Ergosterins (s. S. 740) wiederholt mit wenig Methylalkohol ausgekocht und schließlich mehrmals aus der 50 fachen Menge siedenden Chloroforms umkristallisiert.

Die Secalonsäure bildet mikroskopisch kleine, citronengelbe, bei 244° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser und Petroleumäther, sehr schwer löslich in Äther und Methylalkohol, leichter löslich in siedendem Alkohol (1 : 160), siedendem Benzol (1 : 100) und siedendem Chloroform (1 : 50) sind. Die alkoholische Lösung der Secalonsäure reagiert schwach sauer. Die Lösung in Kalilauge nimmt nach kurzer Zeit eine orange, beim Kochen intensiv rotbraune Färbung an. Die Secalonsäure scheint das Lacton einer Oxysäure zu sein. Läßt man 1 Tl. davon mit 25 Tln. Sodalösung von 20 Proz. 10 bis 14 Tage lang bei 20° stehen, so tritt beim Ansäuern der gelben Lösung nur eine schwache Fällung ein. Aus dem Filtrat läßt sich dann durch Ausschütteln mit Äther eine gelbe, amorphe Säure isolieren, die leicht in Alkohol und in Äther, ziemlich leicht in heißem Wasser löslich ist.

Ob die von Dragendorff als Sclerokristallin: $(C^7H^7O^3)^2$, und als Scleroxanthin: $(C^7H^7O^3)^2$, bezeichneten Verbindungen zu der Secalonsäure in Beziehung stehen, ist nicht bekannt. Das Pikrosclerotin, ein giftiges, von Dragendorff und Podwyssotzki 1876 entdecktes, amorphes Mutterkornalkaloid, dürfte kaum eine einheitliche Verbindung sein. Das gleiche gilt von dem Cornutin, einem Mutterkornalkaloid, welches nach Kobert den eigentlich wirksamen Bestandteil des *Secale cornutum* ausmachen soll, und dem Ergoxantheïn von Wenzell, einem gelben, amorphen, in Wasser unlöslichen Stoff.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei dem Sphacelotoxin, einem stickstofffreien Harz, welchem nach C. Jacoby die Wirkung des Mutterkorns, und zwar schon in äußerst geringen Mengen, zukommen soll. Ebenso ist es nicht sehr wahrscheinlich, daß das von Jacoby als gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver isolierte Chrysotoxin, sowie das ein weißes Pulver bildende Secalintoxin ihre Wirksamkeit nur dem in diesen Stoffen in chemischer Bindung enthaltenen Sphacelotoxin verdanken.

Auch die Sphacelinsäure, welche nach Kobert ein saures, sehr giftiges Harz ist, welches die Ursache der typischen Form der Mutterkornvergiftung und des Mutterkornbrandes bildet, dürfte wohl kaum als eine einheitliche Substanz anzusehen sein.

Außer Alkaloiden enthält das Mutterkorn nach Dragendorff noch eine Reihe eigentümlicher, meist jedoch nur sehr wenig charakterisierter Bestandteile, welchen nicht die physiologische Wirkung dieser Droge zukommen soll. Hierzu zählen die Ergotinsäure, das Sclerokristallin, das Scleroxanthin und andere Stoffe.

Scleromucin wird von Dragendorff eine amorphe, schleimige Substanz genannt, welche aus den wässerigen Mutterkornauszügen schon durch schwachen Alkohol gefällt wird.

Sclererythrin, den Farbstoff der dünnen äußersten Schicht des Mutterkorns, stellt man dar, indem man das frische Pulver zunächst mit Äther extrahiert, den Rückstand dann mit weinsäurehaltigem Wasser durchfeuchtet, austrocknet und mit Alkohol von 95 Proz. auszieht. Der nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibende Rückstand wird mit Äther extrahiert und aus demselben das Sclererythrin durch Petroleumäther gefällt. Es ist ein rotes, amorphes, sublimierbares Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in absolutem Alkohol und in Eisessig ist. Von Ammoniak, verdünnten Ätzalkalien, Alkalicarbonaten und von gesättigter Boraxlösung wird es mit rotvioletter Farbe gelöst, durch Kalk- und Barytwasser blauviolett gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelvioletter Farbe. Das Sclererythrin steht vielleicht in naher Beziehung zum Purpurin (s. S. 1251).

Fuscosclerotinsäure ist neben Sclererythrin in der alkoholischen Lösung des rohen Sclererythrins (s. oben) enthalten. Zur Trennung beider

Verbindungen wird die alkoholische Lösung mit überschüssigem Kalkwasser versetzt; das Calciumsalz des Sclererythrins scheidet sich aus, während das der Fuscosclerotinsäure in Lösung bleibt. Letztere wird alsdann verdunstet, das zurückbleibende Calciumsalz durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und die Fuscosclerotinsäure mit Äther ausgeschüttelt. Die Fuscosclerotinsäure ist eine stickstofffreie, wenig gefärbte, kristallinische Masse.

Sclerojodin ist ein dunkel blauschwarzes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure und in verdünnten Ätzalkalien mit violetter Farbe löst. Dasselbe wird dem bei der Darstellung des Sclererythrins verbleibenden Mutterkornrückstand durch Kalilauge entzogen und aus dieser Lösung durch Salzsäure gefällt.

Außer den im vorstehenden namhaft gemachten, ihrer chemischen Natur nach zum Teil noch zweifelhaften Bestandteilen enthält das Mutterkorn noch 17 bis 30 Proz. eines fetten Öles (s. S. 725), 0,1 Proz. Mycose (s. S. 1016), geringe Mengen von Schleim, diastatisch und fettspaltend wirkende Enzyme, Harz, Leucin (s. S. 472), Milchsäure (Buchheim), Ergosterin: $C^{27}H^{42}O + H^{2}O$ (s. S. 740), Mannit, Vernin (s. S. 860), Tetramethylendiamin, Pentamethylendiamin (s. S. 777), Uracil (s. dort), Betain (Rieländer), Cholin, sowie 2 bis 4 Proz. Aschenbestandteile. Das beim Erwärmen des Mutterkornpulvers mit Kalilauge auftretende Trimethylamin scheint nur ein Zersetzungsprodukt des Cholins zu sein.

Zur annähernden Bestimmung des Gehaltes an Ergotoxin und Ergotinin im Mutterkorn übergieße man in einem Arzneiglase 25 g des feinen Pulvers mit 125 g Äther und nach einigen Minuten mit einem Gemisch aus 1 g *Magnesia usta* und 40 g Wasser. Hierauf lasse man das Gemisch unter häufigem Umschütteln drei Stunden lang stehen, füge dann 3 g Tragantpulver zu und schüttele kräftig um. Nach dem Absetzen filtriere man 100 g (= 20 g Mutterkorn) durch ein gut bedecktes Filter in einen Scheidetrichter ab, schüttele den Auszug nacheinander mit 25, 15, 10 und 5 ccm Salzsäure von 0,5 Proz. aus und kläre, wenn nötig, diese durch ein kleines, angefeuchtetes Filter filtrierten Auszüge durch Schütteln mit etwas Talkpulver oder Kieselgur, welche zuvor mit Salzsäure behandelt und dann ausgewaschen sind. Die nochmals filtrierten Auszüge mache man hierauf mit Ammoniak alkalisch und schüttele sie zunächst mit einem gleichen und dann noch zweimal mit einem halben Volum Äther aus, filtriere die klaren Ätherschichten durch ein kleines, mit Äther angefeuchtetes Filter in ein gewogenes dünnwandiges Kölbchen, wasche das Filter mit Äther nach, destilliere den Äther ab, trockene den Rückstand im Exsikkator bis zum konstanten Gewicht und wäge denselben (Keller, Fromme).

Gutes deutsches Mutterkorn enthält 0,15 bis 0,20 Proz., russisches Mutterkorn 0,22 bis 0,25 Proz. Alkaloid. In einem auf *Molinia coerulea* entwickelten Mutterkorn fand C. Hartwich 0,81 Proz. Alkaloid. In einem zwei Jahre lang aufbewahrten, gepulverten Mutterkorn fand C. C. Keller noch 0,165 Proz. Alkaloid, so daß dieser Droge, wenigstens bezüglich des Alkaloidgehaltes bei richtiger Aufbewahrung über Ätzkalk eine größere Haltbarkeit zuzukommen scheint, als man gewöhnlich anzunehmen pflegt.

Der Nachweis des Mutterkorns in forensischen Fällen kann nicht auf die darin enthaltenen Alkaloide gestützt werden, vielmehr kommt es darauf an, die Pilzsubstanz aus dem Untersuchungsobjekt: Erbrochenem, Mageninhalt, Darminhalt, Kot, durch Auslesen oder Abschlämmen selbst zu isolieren und dieselbe, unter Anwendung eines Vergleichsobjektes, mikroskopisch zu identifizieren (s. unten).

Zur weiteren Kennzeichnung der isolierten Mutterkornpartikelchen empfiehlt Ed. Schaer (Archiv der Pharmazie 1890, S. 257), dieselben mit wässeriger Chloralhydratlösung (2 : 1 oder 3 : 2) zu verreiben und die erzielte Lösung nach einiger Zeit durch ein sehr kleines Filter zu filtrieren. Dieselbe zeigt alsdann eine kirschrote Färbung und hinterläßt beim Verdunsten auf reinstem Filtrierpapier einen hellroten, am Rande bräunlichen Fleck. Beim Benetzen mit ammoniakhaltigem Alkohol geht die Farbe des Fleckes in ein schmutziges Violett über.

Zum Nachweis des Mutterkorns im Mehl bedient man sich des Verhaltens, welches der in der Schale des Mutterkorns enthaltene rote Farbstoff, das Sclererythrin, gegen ätzende Alkalien, Alkalicarbonate usw. zeigt. Zu diesem Zweck digeriert man 10 g oder mehr des zu prüfenden Mehles einige Stunden mit der doppelten oder dreifachen Menge Alkohol, dem auf je 1 g ein Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt ist, preßt alsdann die Masse aus, wäscht den Rückstand mit Alkohol nach und verdunstet die filtrierten Auszüge bei mäßiger Wärme. Aus dem verbleibenden Rückstande extrahiert man hierauf den Farbstoff mit etwa 10 ccm Äther und schüttelt die klare Lösung mit fünf Tropfen einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von Natriumbicarbonat. Bei Gegenwart von Mutterkorn scheidet sich allmählich am Boden des Gefäßes eine violett gefärbte, wässerige Schicht ab (nach Hoffmann noch bei einem Gehalt von $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ Proz.).

Vorstehende Reaktion kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 10 g Mehl direkt mit 20 g Äther, dem 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) zugesetzt sind, in einem verschlossenen Gefäß unter zeitweiligem Umschütteln mehrere Stunden lang (bis einen Tag) stehen läßt. Die Flüssigkeit wird alsdann filtriert, der Rückstand mit Äther nachgewaschen, bis das Filtrat 20 g beträgt, und letzteres dann mit 10 bis 15 Tropfen kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung geschüttelt.

Nach R. Palm lassen sich noch 0,05 Proz. Mutterkorn in folgender Weise im Mehl erkennen: Das zu untersuchende Mehl wird mit der 10- bis 15fachen Menge Alkohol von 35 bis 40 Proz., dem einige Tropfen Ammoniak zugemischt sind, bei 30 bis 40° vollständig extrahiert. Die abgepreßte und filtrierte Flüssigkeit wird alsdann mit Bleiessig bis zur vollständigen Fällung versetzt, der Niederschlag gesammelt, zwischen Fließpapier gepreßt und noch feucht mit kalt gesättigter Boraxlösung digeriert. Bei Gegenwart von Mutterkorn tritt dann eine rotviolette Färbung ein.

Zum mikroskopischen Nachweis des Mutterkorns im Mehl verkleistert man 10 g oder mehr davon mit siedendem Wasser, fügt der abgekühlten Masse 100 g filtrierten Malzauszuges zu (50 g zerkleinerten Malzes mit 500 ccm Wasser zwei Stunden lang bei 30 bis 45° digeriert), digeriert 2 bis 4 Stunden lang bei 40 bis 50°, läßt dann noch 12 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und prüft das Ungelöste, nach dem Absetzen in einem Spitzglase, unter Benutzung eines Vergleichsobjektes, unter dem Mikroskop (A. Hilger) Das Mutterkorn kennzeichnet sich durch das feinmaschige, unregelmäßige, stärkefreie, aber fettreiche Hyphengewebe; die Rinde desselben erscheint infolge der Einlagerung von Sclererythrin braunrot, nach Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure rosenrot gefärbt. Bei den aus dem Mageninhalt ausgelesenen oder durch Abschlämmen isolierten (gewöhnlich auf der Oberfläche schwimmenden) Mutterkornpartikelchen ist diese Lokalisierung des Mutterkornfarbstoffes häufig nicht mehr vorhanden, indem derselbe, infolge der Einwirkung des Magensaftes, die ganze Pilzsubstanz mehr oder minder gleichmäßig durchzieht.

Die Lösung der Stärke kann auch in der Weise bewirkt werden, daß man je 2 g Mehl in einem Kölbchen mit 8 ccm Salzsäure von 25 Proz. und 15 ccm Wasser anschüttelt und das Gemisch dann, unter fortwährendem Umschwenken, auf einer kleinen Flamme bis zur völligen Lösung erwärmt. Hierauf läßt man in einem Spitzglase absetzen.

Da das Roggenmehl häufig kleine, an sich unschädliche Mengen von Mutterkorn enthält, so ist bei der Beurteilung der Schädlichkeit die Menge desselben bzw. die Stärke der Reaktion, unter Benutzung von Mehlgemischen mit bekanntem Mutterkorngehalt, zu berücksichtigen, da exakte quantitative Bestimmungen zurzeit noch fehlen.

Zum Nachweis von Mutterkorn im Brot verfährt man unter Anwendung von 30 g des Untersuchungsobjektes und einer entsprechenden Menge angesäuerten Alkohols in gleicher Weise wie bei der Prüfung des Mehles. Zur vollständigen Extraktion des Farbstoffes ist jedoch eine etwas längere Digestion (12 bis 24 Stunden) erforderlich. Der Nachweis des Mutterkorns im Brot wird jedoch häufig dadurch unsicher gemacht, daß das Sclererythrin bei dem Backprozeß eine Veränderung erleidet. Man prüfe daher das zur Verwendung gebrachte Mehl.

Ustilago Maïdis, der sogenannte Maisbrand, dem bisweilen mutterkornartige Wirkungen (?) nachgerühmt sind, enthält keinen der typischen Mutterkornbestandteile. Der Trimethylamingeruch, der sich beim Erwärmen mit Kalilauge aus dem Maisbrand entwickelt, rührt von Cholin her, welches in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist.

Kakteenalkaloide.

Nach den Untersuchungen von Lewin, Heffter, Kauder und Heyl gehören die Kakteen zu den alkaloidreichen Pflanzen. Ein Teil dieser Alkaloide ist sogar durch starke physiologische Wirkung ausgezeichnet. Einige Kakteen enthalten auch saponinartige Substanzen, wie z. B. *Cereus gummosus Engelm.* die Cereïnsäure (G. Heyl).

Anhalin: $C^{10}H^{17}NO$, kommt in geringer Menge (0,02 Proz.) in *Anhalonium fissuratum*, einer südamerikanischen Kaktee, vor. Zur Darstellung desselben extrahiert man die gepulverte Pflanze mit verdünntem, ammoniakhaltigem Alkohol bei 40 bis 50°, dampft die Auszüge zum Sirup ein, verdünnt alsdann mit Wasser, filtriert, macht mit Ammoniak alkalisch und schüttelt häufig mit großen Mengen Äther aus. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende, alkalisch reagierende Sirup wird mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert und die filtrierte Lösung im Vakuum zur Kristallisation eingedampft. Das in tafelförmigen Kristallen sich ausscheidende Anhalinsulfat: $(C^{10}H^{17}NO)^2H^2SO^4 + 2H^2O$, ist durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol zu reinigen. Aus der konzentrierten wässerigen Lösung dieses Sulfats scheidet Ammoniak allmählich die freie Base in kleinen, weißen, bei 115° schmelzenden Prismen ab, die wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in Äther löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Anhalin farblos, auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure tritt jedoch eine Grünfärbung ein. In wenig erwärmter Salpetersäure löst sich das Alkaloid mit gelber, auf Zusatz von Kalilauge orangerot werdender Färbung. Das Anhalin wirkt nur wenig giftig.

Das **Anhalonin**: $C^{12}H^{15}NO^3$, welches in *Anhalonium Lewinii* und anderen zu der Gattung Anhalonium gehörenden Kakteen vorkommt, bildet kleine, bei 85° schmelzende, giftig wirkende, rhombische Kristalle, welche sich sehr

leicht in Wasser, und zwar mit alkalischer Reaktion lösen. Auch in Alkohol, Äther und Chloroform ist das Anhalonin sehr leicht löslich. Das salzsaure Anhalonin: $C^{12}H^{15}NO^{3}, HCl$, ist in kaltem Wasser wenig, in heißem Wasser leicht löslich; es schmilzt bei 254 bis 255°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die bei gelindem Erwärmen in Violettrot übergeht. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure färbt sich violettrot, konzentrierte Salpetersäure anfangs rötlich, allmählich blutrot. Das Anhaloninhydrochlorid ist linksdrehend. Das Anhalonin ist eine sekundäre Base, die eine Methoxylgruppe: $O.CH^{3}$, enthält. Wirkt strychninartig.

Außer Anhalonin enthält *Anhalonium Lewinii* nach Heffter noch Mezcalin: $C^{11}H^{17}NO^{3}$, Anhalonidin: $C^{12}H^{15}NO^{3}$, und Lophophorin: $C^{13}H^{17}NO^{3}$, nach Kauder außerdem noch Pellotin: $C^{13}H^{19}NO^{3}$, und Anhalamin: $C^{11}H^{15}NO^{3}$. Das **Anhalamin** ist in kaltem Äther und Chloroform fast unlöslich. Aus den heiß bereiteten Lösungen scheidet es sich als Gallerte ab. Aus heißem absoluten Alkohol kristallisiert das Anhalamin in mikroskopischen Nadeln, die bei 185,5° schmelzen. Dasselbe ist optisch inaktiv; es enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$, und eine OH-Gruppe. Anhalamin ist eine sekundäre Base. Die Salze des Anhalamins geben mit Eisenchlorid eine blaue Färbung. Über die Trennung dieser Basen s. Archiv der Pharmazie 1899, S. 191 u. f.

Das **Mezcalin**: $C^{11}H^{17}NO^{3}$, ist eine ölige Flüssigkeit, welche rasch Kohlensäure anzieht und hierdurch in das kristallisierte Carbonat übergeht. Das Mezcalin ist das Hauptalkaloid von *Anhalonium Lewinii* und auch der Träger der spezifischen Wirkung dieser Pflanze: narkotisch-tetanisch. Dasselbe ist eine starke, sekundäre Base, die drei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$, enthält. Bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ liefert das Mezcalin Trimethylgallussäure (s. S. 1196).

Das **Anhalonidin**: $C^{12}H^{15}NO^{3}$, kristallisiert aus heißem Benzol in kleinen, bei 154° schmelzenden Oktaedern, die leicht in Wasser löslich sind. Dasselbe enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$, und eine Hydroxylgruppe: OH. Eisenchloridlösung ruft eine Blaufärbung hervor.

Das **Lophophorin**: $C^{13}H^{17}NO^{3}$, ist eine ölige, in Wasser schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Flüssigkeit von sehr großer Giftigkeit. Dasselbe enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^{3}$.

Pellotin: $C^{11}H^{13}NO(O.CH^{3})^{2}$, ist zu 0,74 Proz. (der frischen Pflanze) in der als Pellote bezeichneten mexikanischen Kaktee *Anhalonium Williamsii* enthalten. Das Pellotin kristallisiert aus Alkohol in wasserhellen, bei 110° schmelzenden Tafeln, welche sich kaum in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Salpetersäurehaltige Schwefelsäure und konzentrierte erwärmte Salpetersäure lösen das Alkaloid mit Permanganatfarbe. Das Pellotin ist giftig. Das Hydrochlorid ist arzneilich empfohlen.

Pilocereïn: $C^{30}H^{44}N^{2}O^{4}$, findet sich in beträchtlicher Menge in *Pilocereus Sargentianus Orcott*. Dasselbe bildet ein amorphes, bei 82 bis 86° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Petroleumäther ist. Auch die Salze des Pilocereïns scheinen nicht kristallisierbar zu sein (G. Heyl).

Auch in *Anhalonium prismaticum*, *A. Jourdanianum*, *A. Visnagra*, *Phyllocereus Ackermannii*, *Epiphyllum Russelianum*, *Astrophytum myriostigma*, *Echinocereus mamillosus*, *Mamillaria centricirrha*, *Cereus peruvianus*, *C. grandiflorus* u. a. sind nach Heffter Alkaloide enthalten.

Boragineenalkaloide. In *Cynoglossum officin.*, *Anchusa officin.* und *Echium vulg.* ist je ein Alkaloid, das **Cynoglossin**, zu 0,0022 bzw. 0,0035 und

0,0017 Proz. der frischen Pflanze enthalten. Das Hydrochlorid desselben ist kristallinisch und geht mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid kristallinische Doppelverbindungen ein, die zur Reindarstellung der Base dienen können. Das Platindoppelsalz des Cynoglossins enthält Pt: 32,6; C: 18,6; H: 4,3 Proz. Die Wirkung des Cynoglossins ist eine curareartige, indem es die peripheren Nervenendigungen lähmt.

Symphytum officin. enthält ein Alkaloid, das **Symphyto-Cynoglossin** (0,0021 Proz. der frischen Pflanze), das in seinem chemischen Verhalten keine Verschiedenheiten vom Cynoglossin zeigt, aber eine andere Wirkung besitzt, indem es das Zentralnervensystem lähmt. Außer jenen Alkaloiden enthalten diese Boragineen noch Cholin (s. S. 771), sowie ein Glycosid, das Consolidin, und zwar *Cynoglossum officin.* 0,000 54 Proz., *Anchusa officin.* 0,000 94 Proz., *Echium vulg.* 0,0011 Proz., *Symphytum officin.* 0,001 71 Proz. der frischen Pflanze. Durch Einwirkung von verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und das alkaloidartige Consolicin. Das Consolidin lähmt das Zentralnervensystem. Das Consolicin findet sich auch präformiert in obigen Boragineen (K. Greimer).

Kompositenalkaloide. M. Greshoff konnte in 50 Kompositenarten, z. B. *Calendula, Carduus, Carlina, Centaurea, Conyza, Crepis, Erigeron, Helianthus, Hieraceum, Picris, Scorzonera,* und zwar meist in den Samen derselben, die Gegenwart von Alkaloiden nachweisen.

Daucin: $C^{11}H^{18}N^{2}$, findet sich neben Pyrrolidin (s. S. 1513) in den Mohrrübenblättern und kann daraus durch Destillation mit Wasserdämpfen, nach Zusatz von Sodalösung, gewonnen werden. Farblose, bei 240 bis 250^{0} siedende, ölige Flüssigkeit, welche in dem Geruch an Nicotin erinnert, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (Pictet, Court).

Echinopsin: $C^{11}H^{9}NO$, kommt in den Früchten von *Echinops Ritro* in einer Menge von etwa 0,5 Proz. vor. Dasselbe bildet rhombische, bei 152^{0} schmelzende Kristalle, die wenig löslich in Äther, leicht löslich in heißem Benzol und heißem Wasser sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blutrot. Das Echinopsin, welches in seiner Wirkung einem Gemisch von Strychnin und Brucin ähnelt, liefert kristallisierbare Salze (M. Greshoff).

Pukateaalkaloide. Die Pukatearinde (*Laurelia novae Zealandiae*) enthält drei Alkaloide, zu deren Darstellung dieselbe mit essigsäurehaltigem Alkohol ausgezogen wird. Aus dem von Alkohol befreiten Auszuge läßt sich nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausschütteln mit Chloroform Pukateïn und Lauretin isolieren. In dem ausgeschüttelten Rückstande verbleibt das amorphe Laurepukin, welches daraus durch Natronlauge gefällt wird. Zur Trennung von Pukateïn und Lauretin wird der Chloroformauszug verdampft und der Rückstand mit Alkohol verrieben, wodurch sich das Pukateïn ausscheidet. Aus der Mutterlauge läßt sich das Lauretin in Gestalt seines Sulfats isolieren (B. C. Aston).

Das **Pukateïn**: $C^{17}H^{17}NO^{3}$, bildet farblose, in Alkohol schwer lösliche, bei 200^{0} schmelzende Kristalle. Linksdrehend. Dasselbe liefert mit Säuren und Basen leicht hydrolysierbare Salze.

Lauretinsulfat: $(C^{19}H^{21}NO^{3})^{2}H^{2}SO^{4} + 7H^{2}O$, bildet Kristalle, die in kaltem Wasser schwer löslich sind.

Laurepukin: $C^{16}H^{19}NO^{3}$ (?), ist ein gelblichweißes, amorphes Pulver, welches gegen 100^{0} schmilzt.

Chloroxylonin: $C^{22}H^{23}NO^{7}$, ist in dem Holz von *Chloroxylon swietenia*, dem ostindischen Seidenholz, enthalten. Dasselbe wird aus der salzsauren

Lösung des alkoholischen Extrakts durch Ammoniak gefällt und der Niederschlag in Äther gelöst. Das Chloroxylonin kristallisiert aus Alkohol in monoklinen, bei 182 bis 183° schmelzenden Prismen. Linksdrehend. Das Chloroxylonin ist eine schwache, vier Methoxyle: $O.CH^3$, enthaltende Base, deren Salze kristallisierbar sind (Auld).

Retamin: $C^{15}H^{26}N^2O$, findet sich in der Rinde und den jungen Zweigen von *Retama sphaerocarpa* (0,4 Proz. der frischen Pflanze). Es kristallisiert aus Petroleumäther in langen Nadeln, aus Alkohol in Schuppen oder rechteckigen Tafeln, die bei 162° schmelzen. Das Retamin ist schwer löslich in Wasser, Äther und Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform. In absolutem Alkohol löst es sich 1 : 20. Rechtsdrehend. Das Retamin verbindet sich mit 1 und 2 Mol. einbasischer Säuren zu kristallisierbaren, physiologisch unwirksamen Salzen. Die Base besitzt ein starkes Reduktionsvermögen (Battandier, Malosse).

Matrin: $C^{15}H^{24}N^2O$, ist ein giftiges, in der Wurzel von *Sophora angustifolia* enthaltenes, kristallisierbares Alkaloid, welches bei 80° schmilzt. Dasselbe löst sich leicht in Wasser. Rechtsdrehend (Nagay, Plugge).

Dioscorin: $C^{13}H^{19}NO^2$, ist von Boorsma in den Knollen von *Dioscorea hirsuta*, einer japanischen Pflanze, entdeckt. Zur Darstellung wird der salzsäurehaltige Alkoholauszug von Alkohol befreit, der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Reinigung des Alkaloids erfolgt durch Umkristallisieren des Hydrochlorids aus absolutem Alkohol. Das Dioscorin bildet feine, gelbgrüne, bei 43,5° schmelzende, sehr hygroskopische Kristalle, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer löslich in Äther, Benzol und Petroleumäther sind. Die Salze des Dioscorins sind kristallisierbar. Mit Schwefelsäure und Jodsäure liefert es eine braungelbe, rasch blauviolett werdende Färbung. Wirkt ähnlich wie Picrotoxin (H. W. Schütte).

Die Wurzel von *Dioscorea Tokoro Makino*, welche in Japan als Fischgift dient, enthält zwei saponinähnliche Substanzen, das Diosin: $C^{24}H^{38}O^9 + 3H^2O$, weiße, seidenglänzende, bei 247 bis 250° schmelzende Nadeln bildend, und das amorphe Dioscorea-Sapotoxin: $C^{23}H^{38}O^{10}$ (J. Honda).

Lycorin: $C^{32}H^{32}N^2O^3$, kommt neben Sekisanin: $C^{34}H^{36}N^2O^9$, in den Zwiebeln von *Lycoris radiata* (Japan) vor. Das mit Alkohol von 80 Proz. bereitete Extrakt wird mit Kalkmilch und Alkohol geschüttelt, das Filtrat, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, eingedampft, der Rückstand mit Kalkmilch alkalisch gemacht und mit Essigäther ausgeschüttelt. Dem Essigäther werden hierauf die Alkaloide durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen, aus diesem Auszug durch Soda gefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Das Lycorin bildet ziemlich große, farblose Kristalle, die sich bei 235° gelb färben und sich bei 250° zersetzen. Es ist schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform. Dasselbe wirkt brechenerregend. Froehdesches Reagens wird schmutziggrün und dann blau gefärbt.

Das Sekisanin wird den Mutterlaugen des Lycorins durch Äther entzogen. Farblose, bei 200° schmelzende, säulenförmige Kristalle (Morishima).

Cheirinin: $C^{18}H^{35}N^3O^{17}$, soll neben dem digitalisartig wirkenden, amorphen Glycosid Cheiranthin in den Samen des Goldlacks, *Cheiranthus Cheiri*, enthalten sein. Kleine, farblose, bei 73 bis 74° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser,

Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther sind. Wirkt chininähnlich (M. Reeb).

In beträchtlicher Menge (1,6 bis 1,7 Proz.) läßt sich aus den Samen des Goldlacks **Cheirolin,** Methyl-Propylsulfonsenföl: $CH^3—SO^2—CH^2—CH^2—CH^2.NCS$, isolieren. Dieses Senföl ist in dem Goldlacksamen nicht präexistierend, sondern in Gestalt eines leicht spaltbaren Glycosids, entsprechend den übrigen naturellen Senfölen, enthalten. Das gleiche gilt für die Samen von *Erysimum arkansanum*, welche 1,3 Proz. Cheirolin liefern. Zur Darstellung des Cheirolins wird 1 kg entfetteter, gepulverter Goldlacksamen mit 3 Liter Äther und 750 ccm Sodalösung von 5 Proz. eine Stunde lang geschüttelt, der Äther alsdann abgegossen und der Rückstand noch viermal mit je 2 Liter Äther ebenso behandelt. Der Äther wird hierauf vollständig abdestilliert und der Rückstand mit 600 ccm Schwefelsäure von 0,5 Proz., die auf 50 bis 60° erwärmt ist, geschüttelt. Das Ungelöste wird dann noch zweimal mit je 200 ccm desselben warmen Lösungsmittels geschüttelt. Diese Auszüge werden warm filtriert, mit einer reichlichen Menge Ammoniumsulfat versetzt und mit 1 Liter Äther geschüttelt. Nach dem Entwässern mit geglühter Pottasche wird der Äther abdestilliert und der Rückstand, nach dem Erstarren, aus der gleichen Gewichtsmenge Methylalkohol oder aus Äther umkristallisiert.

Das Cheirolin bildet farb- und geruchlose Prismen oder Tafeln, die bei 47 bis 48° schmelzen. Dasselbe wirkt auf die Schleimhäute stark reizend. Das Cheirolin löst sich in Wasser von 50° 1 : 70. In Alkohol, Chloroform und Essigäther ist es leicht, in Äther schwer löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge oder Salzsäure zerfällt es in CO^2, H^2S und Methyl-Amidopropylsulfon: $CH^3—SO^2—C^3H^6.NH^2$; kristallinische, stark hygroskopische, stark alkalisch reagierende, bei 44° schmelzende Masse. Letztere Verbindung läßt sich durch die Hofmannsche Senfölreaktion (s. S. 833) wieder in Cheirolin verwandeln. Alkoholisches Ammoniak führt das Cheirolin in Methylsulfon-Propylthioharnstoff: $CH^3—SO^2—C^3H^6—NH—CS—NH^2$, über; kleine, bei 116° schmelzende Rhomboeder (Ph. Wagner, W. Schneider).

Yohimbin: $C^{22}H^{30}N^2O^4$, findet sich neben Yohimbenin: $C^{35}H^{45}N^3O^6$, und anderen Alkaloiden (0,5 bis 1,3 Proz.), in der aus Westafrika stammenden Yohimbeherinde, der Rinde von *Corynanthe Yohimbe K. Schum.* Das Yohimbin ist aus dieser Rinde 1896 von Spiegel isoliert worden. Mit der Untersuchung desselben beschäftigten sich Spiegel, Thoms, Fiedler, Winzheimer u. a. Das mit essigsäure- oder salzsäurehaltigem Alkohol bereitete Yohimbeheextrakt wird zur Darstellung dieser Basen mit Wasser verdünnt, die filtrierte Lösung mit Soda übersättigt und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Rückstand wird hierauf in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Soda gefällt und nötigenfalls mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Trennung des Yohimbins und Yohimbenins geschieht durch siedendes Benzol, worin ersteres schwer, letzteres leicht löslich ist.

Das Yohimbin bildet weiße, bei 234° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Äther und Chloroform, wenig in Benzol lösen. Bei 120 bis 130° geht es in das Anhydrid $C^{22}H^{28}N^2O^3$ über, welches auch bei der Überführung des Yohimbins in das Hydrochlorid, sowie auch unter anderen Bedingungen leicht entsteht. Das Yohimbin ist eine tertiäre Base, welche je eine $O.CH^3$- und OH-Gruppe enthält. Rechtsdrehend. Wird das Yohimbin mit einer äquivalenten Menge Kalihydrat (1 Mol.) in alkoholischer Lösung 24 Stunden lang stehen gelassen, so geht es, unter Abspaltung von Methylalkohol, in das Kaliumsalz der Yohimboasäure über. Nach dem Verjagen des Alkohols, Lösen des Rückstandes in Wasser und langsamen Eintropfen

von Salzsäure in die stark umgerührte Lösung scheidet sich die Yohimboasäure als ein weißes, kristallinisches, bei 259 bis 260° schmelzendes Pulver aus. Die Yohimboasäure bildet sowohl mit starken Basen, als auch mit Säuren Salze. Wird dieselbe in Methylalkohol suspendiert und das Gemisch mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigt, so scheidet sich Yohimbinhydrochlorid aus (Winzheimer). Das Yohimbin würde hiernach als der Methyläther der Yohimboasäure zu betrachten sein. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird durch Yohimbin reduziert. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung, beim Eintragen eines Körnchens Kaliumdichromat bilden sich jedoch violettrote Streifen.

Yohimbinhydrochlorid: $C^{22}H^{28}N^2O^3$, HCl, bildet weiße, kleine Blättchen oder ein weißes, kristallinisches Pulver, welches gegen 300° schmilzt. Dasselbe löst sich schwer in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leichter beim Erwärmen.

Yohimbenin: $C^{35}H^{45}N^3O^6$(?), wird am besten durch Lösen in Essigäther und Verdunstenlassen dieser Lösung gereinigt. Schwach gelb gefärbte, bei 135° schmelzende, kristallinische Masse.

Cannabispräparate.

Die in Indien heimische, in Persien, Arabien und anderen tropischen Ländern kultivierte Pflanze *Cannabis sativa indica* findet sowohl als Genuß- und Berauschungsmittel, als auch als Arzneimittel Verwendung. Die chemische Kenntnis der Pflanze selbst, sowie die der daraus gewonnenen Präparate ist bisher eine sehr dürftige. Die als Cannabin, Oxycannabin, Cannabinol, Tetano-Cannabin bezeichneten Produkte sind Gemische von harzartigen Substanzen und Verbindungen, die vielleicht zu den Alkaloiden in Beziehung stehen. Als chemische Individuen sind bisher nur das physiologisch unwirksame Cholin (s. S. 771) und Trigonellin (s. S. 1501), sowie das stark giftige Muscarin (Marino-Zuco, Vignolo) aus dem indischen Hanf isoliert worden. Über das ätherische Öl s. S. 1337.

Haschisch. Die kurz vor der Fruchtreife gesammelten, entblätterten Zweigspitzen der weiblichen Hanfpflanze, deren Teile durch ein harzartiges Sekret dick zusammengeklebt sind, werden in den Produktionsländern zu Präparaten verarbeitet, die dort unter den Namen Bhang, Guaza, Gunjah, Ganga, Churrus, Charas, Tchers usw. als Genuß- und Berauschungsmittel ausgedehnte Verwendung finden. Die Bereitung dieser auch mit dem Kollektivnamen „Haschisch“ bezeichneten Präparate geschieht in der Weise, daß die getrockneten, harzreichen Zweigspitzen mit indifferenten Zusätzen, bisweilen aber auch mit Tabak und mit Opium zu Pasten verarbeitet werden, die dann zum Kauen oder Rauchen dienen. Die wirksamen Bestandteile des Haschisch sind bisher wenig bekannt; Nicotin ist in den reinen Präparaten nicht enthalten.

Das *Extractum Cannabis indicae* und die *Tinctura Cannabis indicae* der *Pharm. germ., Ed. II* dürften wohl die gleichen wirksamen Bestandteile enthalten wie der Haschisch.

Als Cannabinum tannicum wird ein Cannabispräparat von E. Merck in den Handel gebracht, über dessen chemische Natur, ja sogar über dessen Bereitungsweise bisher ebenfalls nichts Näheres bekannt ist. Ob in diesem Präparat das Tannat eines Alkaloids oder eines stickstoffhaltigen Glycosids vorliegt, muß dahingestellt bleiben. Jedenfalls macht dasselbe weder in seinem Äußern, noch in seinem Verhalten den Eindruck einer einheitlichen Substanz.

Das käufliche *Cannabinum tannicum* ist ein amorphes, gelbliches oder bräunlichgraues Pulver von schwachem Hanfgeruch und etwas bitterem, stark adstringierendem Geschmack. Erhitzt, verbrennt es unter starkem Aufblähen und unter Zurücklassung einer geringen Menge einer weißen Asche. In Wasser, Alkohol und Äther ist es nur wenig löslich, dagegen wird es von angesäuertem Wasser in der Wärme, von angesäuertem Alkohol schon in der Kälte ziemlich leicht gelöst. Mit Natronlauge und Äther geschüttelt, gibt das Präparat an letzteren eine Substanz ab, welche beim freiwilligen Verdunsten des Äthers als eine narkotisch und schwach alkalisch riechende, gelbbraune, schmierige Masse zurückbleibt.

Prüfung. Das Präparat rieche nicht betäubend, hinterlasse nicht mehr als 0,1 Proz. Asche und löse sich in der zehnfachen Menge Alkohol, der mit 10 Proz. Salzsäure versetzt ist.

Als **Cannabinol,** Cannabinon, Cannabindol: $C^{21}H^{29}O.OH$ (S. Fraenkel, Czerkis), $C^{21}H^{26}O^{2}$ (Word, Spirey, Easterfield), wird ein farbloses, dickflüssiges Öl bezeichnet, welches der wirksame Bestandteil des Haschisch sein soll. Zur Darstellung des Cannabinols wird Haschisch mit siedendem Petroleumäther erschöpft und der nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende harzartige Rückstand (22 Proz.) dann der fraktionierten Destillation bei 5 mm Druck unterworfen, wobei die zwischen 210 und 240° übergehenden Anteile gesondert werden. Aus der heißen Lösung dieses Destillats in Alkohol scheiden sich paraffinartige, bei 70° schmelzende Blättchen: $C^{28}H^{58}$, aus. Bei erneuter fraktionierter Destillation der alkoholischen Lösung bei 5 mm Druck destilliert das Cannabinol bei 215° über. Sein Monoacetylderivat bildet nach Fraenkel eine sirupartige Masse, nach anderen Angaben dagegen farblose, bei 75° schmelzende Kristalle. Durch Einwirkung von Salpetersäure in Eisessiglösung soll das Cannabinol ein gelbes, amorphes Trinitroderivat liefern. Die Lösung des Cannabinols in Eisessig färbt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen im durchfallenden Licht grün, im auffallenden Licht rot. Kalilauge ruft in alkoholischer Lösung eine rote, beim Ansäuern wieder verschwindende Färbung hervor. Auf ammoniakalische Silbernitratlösung wirkt das Cannabinol reduzierend. Durch direkte Einwirkung von Salpetersäure auf Cannabinol, sowie bei der Oxydation der Hanfharze mit Salpetersäure soll neben Buttersäure und Oxalsäure kristallisierbares, bei 175 bis 176° schmelzendes, sublimierbares Oxycannabin: $C^{20}H^{20}N^{2}O^{7}$, entstehen (Bolas, Francis). Nach anderen Angaben soll dem Oxycannabin die Formel $C^{10}H^{9}NO^{4}$, bzw. $C^{11}H^{11}NO^{4}$ zukommen.

Tetano-Cannabin oder Tetanin soll ein Hanfalkaloid von unbekannter Zusammensetzung und strychninartiger Wirkung sein.

Das **Abrotanin:** $C^{21}H^{22}N^{2}O$, Abrotin, des Krautes von *Artemisia abrotanum* soll nach Giacosa in seinem Verhalten und in seiner Wirkung dem Chinin entsprechen.

Andromedotoxin findet sich in den Blättern und dem Holz von *Andromeda japonica, A. polifolia*, in den Blättern und Blumen von *A. Catesbaci*, in den Blättern und jungen Zweigen von *A. caliculata L.*, in den Blättern und Blumen von *Azalea indica*, von *Rhododendron maximum* und *Rh. ponticum*, in den Blättern von *Rhododendron arboreum* und anderer Rhododendronarten (nicht aber in *Rhododendron ferrugineum* und *Rh. hirsutum*), in den Blättern von *Kalmia angustifolia* und *lanceolata*, von *Monotropa uniflora*, von *Picris formosa* und *ovalifolia*. Es bildet eine farblose, geruchlose, glasglänzende, amorphe Masse, welche wenig in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in

Alkohol und Chloroform löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Andromedotoxin mit roter, Froehdesches Reagens mit roter, bald in Blau übergehender Farbe. Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden durch das Alkaloid reduziert. Das Andromedotoxin wirkt stark giftig (Plugge).

Skimmianin: $C^{32}H^{29}N^{3}O^{9}$, findet sich in allen Teilen der *Skimmia japonica*, besonders in den Blättern. Zur Gewinnung dieses giftig wirkenden Alkaloids wird die wässerige Lösung des alkoholischen Extrakts, sauer oder alkalisch, mit Chloroform ausgeschüttelt und der nach dem Abdestillieren des Chloroforms verbleibende Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Gelbliche, bei 175,5° schmelzende, vierseitige Säulen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht löslich in Alkohol und Chloroform sind. Das Skimmianin ist eine schwache Base, deren Lösungen gegen Lackmus neutral reagieren. Froehdesches Reagens nimmt zunächst eine grüne, dann blaue Färbung an (J. Honda).

Imperialin: $C^{35}H^{59}NO^{4}$(?), ist in den Zwiebeln von *Fritillaria imperialis* (0,08 bis 0,12 Proz.) enthalten. Es bildet kurze, farblose, bei 254° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Chloroform sind. Linksdrehend (Fragner).

Fleischbasen. Aus frischem Ochsenfleisch isolierte Gautier folgende Basen: Xanthokreatinin: $C^{5}H^{10}N^{4}O$, dünne, schwefelgelbe, in Wasser leicht lösliche Nadeln; Chrysokreatinin: $C^{5}H^{8}N^{4}O$, orangegelbe, in Wasser wenig lösliche Kristalle; Amphikreatinin: $C^{8}H^{19}N^{7}O^{4}$, hellgelbe, in Wasser wenig lösliche, schiefe Prismen; Pseudoxanthin: $C^{4}H^{5}N^{5}O$, hellgelbes, dem Xanthin ähnliches Kristallpulver; eine schwache Base: $C^{11}H^{24}N^{10}O^{5}$ (dünne Tafeln), und eine schwache Base: $C^{12}H^{25}N^{11}O^{5}$ (seidenglänzende Nadeln).

Über die in dem Ochsenfleisch bzw. in dem Fleischextrakt vorkommenden Basen und stickstoffhaltigen Säuren: Inosinsäure und Fleischsäure, s. dort.

Salamanderalkaloide. Aus dem Hautsekret des Erdsalamanders, *Salamandra maculosa*, isolierte E. S. Faust zwei stark giftige Basen, **Samandarin**: $C^{26}H^{40}N^{2}O$, und **Samandaridin**: $C^{20}H^{31}NO$. Die zerkleinerten Tiere werden zur Gewinnung dieser Basen mit heißem, essigsäurehaltigem Wasser extrahiert, die Auszüge mit Bleiessig gefällt, das Filtrat wird mit verdünnter Schwefelsäure entbleit und dann mit Phosphowolframsäure von Alkaloiden befreit. Der so gewonnene Niederschlag wird durch Barythydrat zerlegt, das Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Barythydrats durch CO^{2}, zum Sirup eingedampft und letzterer mit Alkohol extrahiert. Die weitere Reinigung und Trennung der Basen geschieht durch Überführung in die Sulfate. Das Samandarinsulfat: $(C^{26}H^{40}N^{2}O)^{2}H^{2}SO^{4}$, kristallisiert in kleinen, leicht löslichen, sternförmig gruppierten Nadeln. Linksdrehend. Liefert beim Kochen mit starker Salzsäure eine blaue Färbung. Das Samandaridinsulfat: $(C^{20}H^{31}NO)^{2}H^{2}SO^{4}$, bildet rhombische, in Wasser und Alkohol schwer lösliche Tafeln. Optisch inaktiv. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Isochinolin. Mit Salzsäure gekocht liefert es auch eine Blaufärbung. Das Samandaridin ist in größerer Menge in den Salamandern enthalten, als das Samandarin, ist aber weniger giftig.

Samandatrin: $(C^{21}H^{37}N^{2}O^{3})^{2}$, findet sich in dem Alpensalamander, *Salamandra atra*. Dasselbe unterscheidet sich von den Alkaloiden der *Salamandra maculosa* durch die Löslichkeit in Äther. Die Lösung des Samandatrins reagiert alkalisch und liefert mit den allgemeinen Alkaloidreagenzien Reaktionen. Mit konzentrierter Salzsäure gekocht, liefert es nach einigen

Minuten eine violette Färbung, die nach 24 Stunden in ein prächtiges Blaurot übergeht (Netolitzky).

Schlangengifte. Die chemischen Kenntnisse der häufig durch starke Giftigkeit ausgezeichneten Schlangensekrete sind bisher sehr lückenhaft. Um Alkaloide scheint es sich dabei kaum zu handeln. Die von A. Gautier aus dem Najagift isolierten Basen: Najin und Elaphin, sind nicht die wirksamen Bestandteile dieses Giftes. Ebenso scheinen die giftigen Eiweißstoffe, die Toxalbumine, dabei nicht in Frage zu kommen. Das starke Schäumen der wässerigen Lösungen dieser Gifte weist mehr auf saponinartige Substanzen hin. Das **Ophiotoxin:** $C^{17}H^{26}O^{10}$, das Gift der ostindischen Brillenschlange: *Cobra di Capello*, eine gelblichweiße, in Wasser lösliche Masse, zeigt in den Eigenschaften und in der Wirkung Ähnlichkeit mit den im Pflanzenreich weit verbreiteten Sapotoxinen (Faust). Über das Krötengift s. S. 811.

Über die chemische Natur der Toxine der Giftfische ist bisher wenig bekannt. Das **Ichthyotoxin** des Aalblutes scheint ein Toxalbumin zu sein. Auch bei der Giftsubstanz der Spinnen scheint es sich um Toxalbumine zu handeln. Die wirksame Substanz des Bienengiftes soll dagegen eine organische Base sein.

Hefealkaloid: $C^{13}H^{20}N^4$, soll in gegorenem Rohrzucker, bei Anwendung von Preßhefe, vorkommen und aus der eingedampften, angesäuerten Flüssigkeit durch wolframsaures Natrium gefällt werden können (Oser).

Vielleicht steht dieses Alkaloid in Beziehung zu dem Pentamethylendiamin: $C^5H^{10}(NH^2)^2$, welches von Tamba aus gefaulter Hefe isoliert wurde. Letztere enthält nach Faust auch das giftige Sepsin: $C^5H^{14}N^2O^2$, welches beim wiederholten Eindampfen der wässerigen Lösung seines Sulfats in Pentamethylendiamin übergeht.

Aus den Produkten der Selbstgärung der Hefe schied Kutscher Arginin, Guanin, Adenin, Histidin, Lysin, sowie eine kristallisierbare, neutral reagierende Verbindung $C^8H^6N^4O^4$ ab. Dieselbe ist durch ammoniakalische Silbernitratlösung fällbar.

Ricinin: $C^8H^8N^2O^2$ oder $C^5H^2N(N.CH^3).CO.OCH^3$, neben Ricin (s. dort) der giftige Bestandteil der Samen von *Ricinus communis*, ist in den Samenschalen zu 0,15, in den Preßrückständen zu 0,25 Proz. enthalten. Zur Darstellung des Ricinins zieht man diese Materialien mit siedendem Wasser aus, dampft diese Auszüge zur Extraktdicke ein und extrahiert diese Masse dann mit Alkohol. Der alkoholische Auszug wird hierauf verdunstet, der Rückstand mit siedendem Chloroform behandelt und das aus dieser Lösung abgeschiedene Ricinin schließlich aus heißem Wasser oder aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol umkristallisiert (Maquenne, Philippe). Das Ricinin bildet farblose, glänzende, bei 201,5° schmelzende Tafeln, welche sich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform mit neutraler Reaktion lösen. Beim vorsichtigen Erhitzen sublimiert es ohne Zersetzung. Das Ricinin bildet mit Säuren keine Salze. Durch Jod-Jodkaliumlösung und durch Quecksilberchloridlösung wird es gefällt, nicht dagegen durch die sonstigen allgemeinen Alkaloidreagenzien. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte farblos, in der Wärme mit bordeauxroter Farbe. $K^2Cr^2O^7$ ruft in der Lösung des Ricinins in konzentrierter Schwefelsäure eine intensiv grüne Färbung hervor (M. Soave).

Wird das Ricinin mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so wird es in Methylalkohol und Ricininsäure: $C^5H^2N(N.CH^3).CO.OH$, gespalten; farblose, in kaltem Wasser fast unlösliche Nadeln, die sich gegen 320° zer-

setzen, ohne zu schmelzen. Beim Erhitzen mit der 5fachen Menge rauchender Salzsäure zerfällt die Ricininsäure in CO^2, NH^3 und Methyldioxypyridin: $C^5H^4(CH^3)NO^2 + H^2O$; farblose, bei 170 bis 171° (wasserfrei) schmelzende Nadeln, deren Lösung durch Eisenchlorid intensiv rot gefärbt wird (Maquenne, Philippe).

Ricidin: $C^{12}H^{13}N^3O^3$, ist nach E. Schulze zu 3,5 Proz. in den Cotyledonen von Ricinuskeimpflanzen, welche mehrere Wochen im Dunkeln vegetiert haben, enthalten und kann denselben durch Alkohol von 95 Proz. entzogen werden (s. S. 860). Kleine, farblose, bei 193° schmelzende Prismen, nach Evans identisch mit Ricinin.

Wenig bekannte Alkaloide.

Die Zahl der bisher wenig charakterisierten Alkaloide ist eine nicht unbeträchtliche. Es zählen hierzu z. B. die Basen der Loturinde, der Rinde der in Indien heimischen *Symplocos racemosa* — irrtümlicherweise auch als *China californica* oder *China nova brasiliensis* bezeichnet —, das kristallisierbare und sublimierbare (Schmelzp. 234°) **Loturin** und **Colloturin**, sowie das amorphe **Loturidin** (Hesse). Hierzu gehört ferner das **Argemonin** der *Argemone mexicana*, welches nach Charbonnier aus Morphin besteht, wahrscheinlich aber mit dem Protopin (s. S. 1729) identisch ist; das nach H. Schulze kristallisierbare **Agrostemmin** der Samen von *Agrostemma Githago;* das amorphe **Agarythrin** des *Agaricus ruber* (Phipson); das nach Schuchardt amorphe **Alangin** der Wurzel und der Rinde von *Alangium Lamarckii;* das **Amaryllin** der Zwiebel von *Amaryllus formosissima* und das **Belamarin** der Zwiebel von *Amaryllus Belladonna,* Basen, die nach Fragner beide kristallisierbar sind; das amorphe **Asimin** der Samen von *Asimina tribola* (Lloyd); das coniceïnähnliche, flüchtige **Aroidin** einiger Aroideen; das Azadirin der *Melia Azadirachta* (Piddington); das **Anchietin** der Wurzelrinde von *Anchietea salubris*, welches nach Peckolt in gelben Nadeln kristallisiert; das **Apyrin** der Nüsse von *Cocos nucifera* und *C. lapidea* (Bizio); das kristallisierbare **Anthemin** der *Anthemis arvensis* (Pattone); das **Atherospermin** der *Atherosperma moschatum* (Zeyer); das **Boldin** der Blätter von *Pennius boldus* (Chile), Bourgoin, Verne; das in Nadeln kristallisierende, bei 59° schmelzende **Cecropin** und das damit isomere, in Blättchen kristallisierende, bei 100° schmelzende **Cecropidin** der *Cecropia peltata* (Alboni); das **Cicutin** der Wurzel von *Cicuta virosa* (Polex); das **Chaerophyllin** der Früchte von *Chaerophyllum bulbosum* (Polstorff); das amorphe **Crossopterin** der Rinde von *Crossopteris Kotschyana* (Hesse); das giftige **Cygnin:** $C^{19}H^{22}N^2O^3$, australischer Pflanzen (Mann, Ince); das **Cynapin** der *Aethusa Cynapium* (Ficinus); das **Eupatorin** der Blätter und Blüten von *Eupatorium cannabinum* und von *Eupatorium perfoliatum* (Righini); das in Octaedern kristallisierbare **Esenbeckin** der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Am Ende); das kristallisierbare **Isopyroin:** $C^{28}H^{45}NO^9$(?) (Frankforter); das **Isopyrin** und das **Pseudoisopyrin** (Hartsen) der Wurzel von *Isopyrum thalictroïdes*; das kristallisierbare, bei 77° schmelzende **Jambosin:** $C^{10}H^{15}NO^3$, der Wurzelrinde von *Myrtus Jambosa* (Gerrard); das **Hederin** der Samen von *Hedera Helix* (Vandamme, Chevallier); das in Nadeln kristallisierende **Katin:** $C^{10}H^{18}N^2O$, der Blätter von *Catha edulis* (Beitter); das **Majalin** der *Convallaria majalis* (St. Martin); das **Morrenin** der Wurzel von *Morrenia brachystephana* (Arata, Gelzer); das amorphe **Nupharin:** $C^{18}H^{24}N^2O^2$, der Wurzel von *Nymphaea alba* und *N. lutea* (Grüning), nach Goris und Crété bei der Einwirkung von Barytwasser Zimtaldehyd liefernd; das amorphe

Melonenemetin der *Cucumis Melo* (Torosiewicz); das dem Erythrophleïn (siehe S. 1755) nahestehende amorphe **Muawin** der Rinde des Muawibaumes (E. Merck); das amorphe **Nandinin** der Wurzelrinde von *Nandina domestica* (Eykman); das **Oroxylin** der Rinde von *Oroxylum indicum*, welches große, gelbe, bei 229° schmelzende Kristalle bilden soll (Naylor, Chaplin); das harzartige **Oenanthin** des Krautes von *Oenanthe fistulosa* (Gerding); das widerlich riechende, sirupartige **Paronchynin** der *Herniaria glabra* (Schneegans); das flüchtige **Pastinacin** der Samen von *Pastinaca sativa* (Wittstein); das giftige, kristallisierbare **Palicourin** der *Palicourea Markgrafii* und *P. rigida* (Peckolt, Santesson); das amorphe **Pupin**: $C^{14}H^{20}N^2O^5$, der Häute einiger Lepidopterenpuppen (Griffiths); das amorphe **Pyrarin** der Rinde von *Pyrus s. Sorbus Aria* (Zanon); das **Saracenin** der Wurzel von *Saracenia purpurea* (St. Martin); das amorphe **Sapotin** der Rinde von *Achras Sapota* (Bernou); das giftige, kristallisierbare, stark alkalisch reagierende **Temulin**: $C^7H^{12}N^2O$, der Samen von *Lolium temulentum* (Hofmeister); das kristallisierbare **Thalictrin** aus *Thalictrum macrocarpum* (Doassans); das **Trianospermin** und das **Trianospermatin** der Wurzel von *Trianosperma ficifolia* (Peckolt); die Alkaloide der Wurzelrinde von *Xanthoxylon senegalense*, von denen das eine Ähnlichkeit mit dem Berberin hat (s. S. 1632); das **Tylophorin** der *Tylophora asthmatica* (Hooper); das **Valerianin** und das **Chatenin** der frischen Wurzel von *Valeriana officinalis* (Waliscewski, Chevalier); das flüchtige **Viscin**: $C^8H^{11}N$, des *Viscum album* (Leprince); das **Viticin** und das **Castin** der Frucht von *Vitex Agnus castus* (Landerer), nach Schneegans sind diese Früchte alkaloidfrei; das amorphe **Violin** der Wurzel von *Viola odorata* (Boullay) usw.

Zahlreiche, bisher jedoch noch nicht näher studierte Alkaloide finden sich auch nach M. Greshoff, W. G. Boorsma u. a. in den vielfach durch toxische Wirkung ausgezeichneten Pflanzen von Niederländisch-Indien.

Ptomaine.

Syn.: Septicine, Leichenalkaloide, animalisches Chinioidin.

Mit obigen Namen bezeichnet man im engeren Sinne eine Anzahl von basischen Stoffen, welche in Leichenteilen, besonders in den Eingeweiden exhumierter Kadaver, vermutlich infolge einer Zersetzung von Eiweißstoffen und von Lecithinen, oder als basische Stoffwechselprodukte der Bakterien, vorkommen. Die chemische Natur der Ptomaine ist abhängig von der Dauer der Fäulnis, von der An- oder Abwesenheit des Luftsauerstoffs, der Temperatur und von anderen Umständen. Da die Ptomaine nicht allein die Mehrzahl der allgemeinen Reaktionen der Pflanzenbasen liefern, sondern sogar in ihrem chemischen und physiologischen Verhalten einigen bestimmten Alkaloiden sehr nahe stehen, so sind dieselben für die toxikologisch-chemische Analyse, und zwar speziell für die Ausmittelung der Alkaloide, von hoher Bedeutung. Diese Bedeutung ist nicht nur eine theoretische, sondern sie ist schon mehrfach zu einer praktischen geworden, indem Sachverständige Ptomaine für ein Pflanzenalkaloid hielten und hierdurch das Leben angeklagter Individuen auf das bedenklichste gefährdeten. Einzelne von diesen Ptomainen scheinen giftig zu sein, andere sind es nicht; einige derselben sind flüssig und flüchtig, andere flüssig und nicht flüchtig und wieder andere fest und kristallinisch. Auf der Zunge verursachen sie meist Vertaubung; ihr Geschmack ist ein scharfer, jedoch keineswegs bitterer. Ihr Verhalten gegen Lösungsmittel ist ein sehr verschiedenes; einige werden von Äther aus saurer und aus alkalischer Lösung aufgenommen, andere werden nur durch Chloroform oder Amylalkohol ausgezogen, und wieder andere werden von keinem

dieser Lösungsmittel den zu extrahierenden Massen entzogen, sondern verbleiben in dem Ausschüttelungsrückstand. Manche Ptomaine sind sehr leicht oxydierbar, so daß sie schon beim Verdunsten der zum Ausschütteln benutzten Lösungsmittel teilweise zersetzt und in Produkte umgewandelt werden, welche in schwefelsäurehaltigem Wasser schwer löslich sind. Das Verhalten der Ptomaine gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien ist nicht immer dasselbe, so daß einige mit Platinchlorid, Goldchlorid, Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Cadmiumjodid-Jodkalium Niederschläge geben, andere dagegen wieder nicht. Mit jodhaltiger Jodwasserstoffsäure liefern sie meist kristallisierbare Verbindungen; das gleiche ist der Fall mit Pikrinsäure, mit Pikrolonsäure und mit Phosphowolframsäure. Im allgemeinen zeichnen sie sich durch stark reduzierende Eigenschaften aus; sie führen z. B. Ferricyankalium in Ferrocyankalium über. Da jedoch verschiedene Pflanzenbasen in mehr oder minder starkem Maße das gleiche Verhalten zeigen, so ist dasselbe nicht zur Erkennung oder Identifizierung der Ptomaine verwendbar. Mit verschiedenen Reagenzien liefern sie Farbenreaktionen, welche denen einzelner Pflanzenbasen, wie z. B. dem Delphinin, Aconitin, Morphin, Codeïn, sehr ähnlich sind. Gewöhnlich ist es jedoch nur die eine oder die andere der charakteristischen Reaktionen einer Pflanzenbase, welche mit denen eines Ptomains eine gewisse Ähnlichkeit hat, wogegen die übrigen keinerlei Ähnlichkeit damit zeigen. Auch in der physiologischen Wirkung unterscheiden sich die Ptomaine meist sehr wesentlich von denjenigen Pflanzenbasen, mit welchen sie äußerlich oder durch diese oder jene Reaktion in gewisser Beziehung zu stehen scheinen. Die Einzelkenntnis der Ptomaine ist in Anbetracht der Verschiedenartigkeit, welche sie in dem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten zeigen, je nachdem sie unter diesen oder jenen Bedingungen entstanden sind, noch eine sehr unvollständige. Um sich daher in gerichtlich-chemischen Fällen bei der Ausmittelung von Alkaloiden vor einer Verwechslung von Ptomainen mit Pflanzenbasen nach Möglichkeit zu schützen, ist es ein absolutes Erfordernis, das Verhalten des abgeschiedenen alkaloidartigen Stoffes nicht nur durch einzelne Reaktionen mit einer bestimmten Pflanzenbase zu identifizieren, sondern die Gesamtzahl der von letzterer bekannten Reaktionen hierbei in Vergleich zu ziehen, eventuell sich sogar noch nach neuen übereinstimmenden, bezüglich unterscheidenden Merkmalen umzusehen. Mit der chemischen und physikalischen Prüfung hat ferner ein sorgfältiges Studium der physiologischen Wirkung des fraglichen Stoffes stets Hand in Hand zu gehen.

Es ist bisher kein Ptomain sicher bekannt, welches in seinen physikalischen Eigenschaften, seinen gesamten Reaktionen, seiner physiologischen Wirkung, sowie der Art seiner Abscheidung **vollständig** mit einem Pflanzengift übereinstimmt.

Ein Reagens oder ein Verhalten, durch welches die Ptomaine als solche gekennzeichnet bzw. scharf von den Alkaloiden unterschieden oder getrennt werden könnten, ist bisher nicht bekannt. Auch die Angaben von Tamba und Hilger, daß die Ptomaine in ätherischer Lösung durch ätherische Oxalsäurelösung nicht, die meisten Alkaloide dagegen gefällt werden sollen, scheint nicht allgemein gültig zu sein, wenigstens wird Cadaverin auch hierbei gefällt. Schon die verschiedenartige Entstehungsweise der Ptomaine und der hierdurch bedingte verschiedenartige chemische Charakter derselben machen es sehr unwahrscheinlich, daß ein typisches Reagens hierauf sich jemals wird auffinden lassen.

Coniinähnliche Ptomaine sind verhältnismäßig häufig, jedoch mit abweichenden Eigenschaften, in den Eingeweiden von stark in Fäulnis über-

gegangenen, längere Zeit beerdigten Kadavern gefunden worden. Diese Ptomaine sind farblose oder schwach gelb gefärbte, stark alkalisch reagierende Flüssigkeiten von mehr oder minder deutlich ausgeprägtem Coniingeruch und meist von scharfem, tabakartigem Geschmack. Ein Teil dieser coniinartigen Ptomaine ist nicht giftig, ein anderer Teil derselben wirkt toxisch, jedoch ist es bisher unentschieden, ob die physiologische Wirkung mit der des echten Coniins übereinstimmt. Es zerfallen dieselben ferner in flüchtige und nicht flüchtige; in wasserlösliche, deren Lösung ähnlich der des Coniins beim Erwärmen getrübt wird, und in wasserunlösliche; in solche, die aus saurer und aus alkalischer Lösung mit Äther ausgeschüttelt werden können, und solche, die nur aus alkalischer Flüssigkeit in ätherische Lösung gehen. In dem Verhalten gegen die allgemeinen Alkaloidreagenzien stimmen die coniinartigen Ptomaine mit dem echten Coniin meist überein. Schwanert beobachtete ein solches, welches das Froehdesche Reagens beim Erwärmen nach kurzer Zeit prachtvoll blau färbte. Selmi will sogar ein Ptomain aufgefunden haben, welches chemisch und physiologisch mit dem echten Coniin übereinstimmte. Die Richtigkeit dieser Angabe vorausgesetzt, dürfte es allerdings unter Umständen für den Gerichtschemiker schwierig sein, zu entscheiden, ob ein nach dem Stas-Ottoschen Verfahren (s. S. 1551) aus Leichenteilen abgeschiedenes flüssiges Alkaloid echtes Coniin oder nur ein coniinartiges Ptomain ist. In einem derartigen Fall wird nur die Art der Krankheit und des Todes, sowie der Sektionsbefund eine Entscheidung ermöglichen. Eine analytische Prüfung, im Verein mit einer physiologischen, wird jedoch mit Sicherheit immer zu einer Entscheidung führen, wenn die Untersuchung bald nach dem Tode des betreffenden Individuums zur Ausführung gelangt, mithin durch vorgeschrittene Fäulnis eine Bildung von Ptomainen noch nicht veranlaßt worden ist.

Ein dem Nicotin ähnlich reagierendes, in Äther lösliches Ptomain von curareartiger Wirkung ist von Tamba aus gefaultem Pferdefleisch isoliert worden. Wolkenhaar fand ferner in einer 6 Wochen alten Leiche bei der Extraktion mit Äther ein flüssiges, flüchtiges, nicht giftiges Ptomain von starkem Tabakgeruch. Aus gefaulten Seepolypen schied Oechsner de Coninck ein angenehm, nach blühendem Ginster riechendes, gegen 230° siedendes Ptomain: $C^{10}H^{15}N$, ab, welches bei der Oxydation Nicotinsäure (s. S. 1502) lieferte.

Ein dem Aconitin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Phosphorsäure ähnliches Ptomain, welches von Äther aus alkalischer Lösung aufgenommen wurde, ist von Mecke beobachtet.

Ein mit dem Delphinoidin von italienischen Sachverständigen verwechseltes Ptomain stimmte mit jenem Alkaloid insofern überein, als es beim Erwärmen mit Phosphorsäure eine Rotfärbung, und bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure eine rotbraune Färbung lieferte. Es unterschied sich davon jedoch im Geschmack und in der physiologischen Wirkung, sowie auch in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Bromwasser, und gegen Froehdes Reagens (fehlende Rotfärbung, s. S. 1630). Die ätherische Delphininlösung gibt ferner mit frisch bereiteter ätherischer Lösung von neutralem Platinchlorid einen weißen, flockigen Niederschlag, welcher sich in einem gleichen Volumen absoluten Alkohols nicht löst; im weiteren liefert sie mit Gold-Natriumthiosulfat einen Niederschlag. Das delphininartige Ptomain lieferte letztere beiden Reaktionen nicht.

Selmi beobachtete ferner ein Ptomain, welches mit dem Morphin bezüglich der Fähigkeit, aus Jodsäurelösung Jod frei zu machen, übereinstimmte, welches jedoch in der physiologischen Wirkung, sowie in dem

übrigen Verhalten gegen Agenzien keinerlei Ähnlichkeit mit dem Morphin zeigte. Ähnliches gilt von einem Ptomain, welches beim Lösen in konzentrierter Salzsäure, der eine geringe Menge konzentrierter Schwefelsäure zugesetzt ist, und Eindampfen bei 100 bis 120°, entsprechend dem Codeïn, einen rot gefärbten Rückstand lieferte, welches aber in seinen sonstigen Reaktionen keinerlei Übereinstimmung mit letzterem Alkaloid zeigte.

Von Ciotto ist ein Ptomain beobachtet worden, welches mit dem Strychnin in dem Verhalten gegen Schwefelsäure und Kaliumdichromat eine große Ähnlichkeit zeigte, welches jedoch nicht den intensiv bitteren Geschmack jener Base besaß und auch nicht die tetanische Wirkung derselben ausübte. Ähnliche Ptomaine sind auch von Amthor und von Mecke und Wimmer aus Leichenteilen isoliert worden.

Zu den Ptomainen gehört mit Wahrscheinlichkeit auch das kristallisierbare Alkaloid, welches von Sonnenschein und Sülzer aus putriden Flüssigkeiten abgeschieden wurde. Dasselbe steht sowohl äußerlich als auch zum Teil durch die physiologische Wirkung — Pupillenerweiterung, Beschleunigung der Herztätigkeit — dem Atropin und Hyoscyamin nahe. Dasselbe liefert jedoch die Vitalische Reaktion (s. S. 1652) sehr undeutlich. In neuerer Zeit sind mehrfach atropinartig wirkende Ptomaine, Ptomatropine, aus faulem Fleisch, Fisch, Wurst usw. abgeschieden worden, die jedoch chemisch und zum Teil auch physiologisch gewisse Verschiedenheiten vom wirklichen Atropin zeigten.

Auch das von Schmiedeberg und Bergmann aus putriden Flüssigkeiten, insbesondere aus gefaulter Hefe, isolierte, stark basische, giftig wirkende Sepsin gehört zur Gruppe der Ptomaine. Ähnliches gilt von dem tetanisierend wirkenden, sich dem Strychnin auch in den Reaktionen anschließenden Alkaloid, welches im verdorbenen Mais aufgefunden ist. Über ein dem Colchicin ähnliches Ptomain s. S. 1610. Auch das sogenannte Wurstgift, Fischgift, Muschelgift, Mehlgift und Käsegift (s. unten) dürften in naher Beziehung zu den Ptomainen stehen. Das gleiche gilt von den Leukomainen, welche Gautier im Speichel, in den Exkrementen, im Schlangengift auffand.

Die als Leichencurarine bezeichneten Ptomaine zeigen zwar in der physiologischen Wirkung eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Curarin, sie unterscheiden sich jedoch davon in den Reaktionen und dadurch, daß sie aus saurer und aus ammoniakalischer Lösung in Äther übergehen.

Leichenveratrin, welches in dem Verhalten gegen reine Schwefelsäure und gegen siedende Salzsäure Ähnlichkeit mit dem Veratrin zeigt, ist von Béchamp, Stüber u. a. beobachtet. Diese Ptomaine unterscheiden sich jedoch von dem Veratrin durch die physiologische Wirkung, das Fehlen der Weppenschen Reaktion (s. S. 1612) und durch das sofortige Eintreten einer Blaufärbung beim Zusammenbringen mit einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid und Ferricyankalium.

Als basische Stoffwechselprodukte der Bakterien sind besonders von Bocklisch, Brieger, Gautier, Guareschi, Nencki, Oechsner de Coninck, Marino-Zuco, Finkler, Griffiths, Kutscher, Ackermann u. a. aus faulendem Fleisch und anderen eiweißhaltigen, in Zersetzung begriffenen Produkten die nachstehenden Basen isoliert worden.[1]) Dieselben

---

[1]) Über die Isolierung und Identifizierung der Ptomaine und die Wirkungsweise derselben vgl. L. Brieger, Die Ptomaine; R. Kobert, Lehrbuch der Intoxikationen; J. Gadamer, Lehrbuch der chemischen Toxikologie.

gehören meist der Fettkörperklasse, und nur wenige der Gruppe der aromatischen Verbindungen an:

Methylamin: $NH^2.CH^3$; Dimethylamin: $NH(CH^3)^2$ (giftige Wurst, faule Hefe, fauler Leim, faule Fische); Trimethylamin: $N(CH^3)^3$; Äthylamin: $NH^2.C^2H^5$; Diäthylamin: $NH(C^2H^5)^2$; Triäthylamin: $N(C^2H^5)^3$ (faule Fische); Propylamin: $NH^2.C^3H^7$ (fauler Leim); **Tetanotoxin:** $C^5H^{11}N$, giftig (Kulturen des *Tetanusbacillus*); Collidin: $C^8H^{11}N$ (?) (fauler Leim); Hydrocollidin: $C^8H^{13}N$, sehr giftig (faule Makrelen, faules Pferdefleisch); Parvolin: $C^9H^{13}N$ (faule Makrelen); Corindin (?): $C^{10}H^{15}N$, giftig (faules Fibrin); Spermin: C^2H^5N, bzw. $C^5H^{14}N^2$, ungiftig, Cholerakulturen; Äthylidendiamin: $C^2H^8N^2$, giftig (faule Dorsche); Putrescin: $C^4H^{12}N^2$ (faules Fleisch, Leichen usw.); Cadaverin: $C^5H^{14}N^2$ (faules Fleisch, faule Fische usw.); Neuridin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen, verdorbene Wurst usw.); Saprin: $C^5H^{14}N^2$, ungiftig (Leichen); Methylguanidin: $C^2H^7N^3$, giftig (faules Fleisch, Cholerakulturen); **Mydin:** $C^8H^{11}NO$, nicht giftig (menschliche Leichen); Neurin: $C^5H^{13}NO$ (s. S. 774), giftig (faules Fleisch); Cholin: $C^5H^{15}NO^2$ (s. S. 771), nicht giftig (verdorbene Leberwürste); Betain: $C^5H^{11}NO^2 + H^2O$ (s. S. 449), nicht giftig (Miesmuschel); Muscarin: $C^5H^{15}NO^3$, giftig (faule Dorsche); **Mydatoxin:** $C^6H^{13}NO^2$, giftig (faules Fleisch, Leichen); **Mytilotoxin:** $C^6H^{15}NO^2$, giftig (giftige Miesmuschel); **Viridinin:** $C^8H^{12}N^2O^3$, aus gefaultem Pankreas, ein in schwarzgrünen, bei 176° schmelzenden Blättchen kristallisierendes Goldsalz liefernd, **Marcitin:** $C^8H^{19}N^3$, Goldsalz bei 175 bis 178° schmelzend, **Putrin:** $C^{11}H^{26}N^2O^3$, Goldsalz bei 109 bis 110° schmelzend, und **Putridin:** $C^{11}H^{26}N^2O^3$ (?); **Gadinin:** $C^7H^{17}NO^2$, giftig (faule Dorsche); **Typhotoxin:** $C^7H^{17}NO^2$, giftig (Typhuskulturen); **Pyocyanin:** $C^{14}H^{14}NO^2$ (?), ungiftig (blauer Eiter); **Tetanin:** $C^{13}H^{20}N^2O^4$, giftig (Tetanuskulturen); giftige, bisher unbenannte Basen aus faulendem Fleisch: $C^{17}H^{28}N^4$; $C^5H^{11}NO^2$; $C^6H^{15}NO^2$; $C^7H^{18}N^2O^2$; $C^5H^{12}N^2O^2$; $C^{14}H^{20}N^2O^4$ (faules Fibrin). Die kristallisierbare Base $C^9H^9NO^4$ des Harns von Influenzakranken und das kristallisierbare Ptomain $C^8H^5NO^3$ des Harns von Carcinomkranken; das giftige, in Tafeln kristallisierende **Erysipelin:** $C^{11}H^{13}NO^3$, des Harns bei Erysipelas; das **Pleuricin:** $C^5H^6N^2O^2$, des Harns von Pleuritiskranken; das **Convulsivin:** $C^5H^{19}NO^2$, des Harns bei Keuchhusten. Die durch Krankheitserreger gebildeten Ptomaine werden als pathologische bezeichnet.

Wurstgift. Bei der eigentlichen Wurstvergiftung, welche nach dem Genuß schlecht geräucherter oder zu lange Zeit aufbewahrter Blut- und Leberwürste bisweilen eintritt, dürfte es sich meist um die Wirkung des *Bacillus botulinus*, bzw. der von diesem Mikroorganismus erzeugten Ptomaine handeln: Botulismus. Der nicht näher bekannte Giftstoff steht dem Diphtherie- und Tetanustoxin nahe; er wirkt auf das Zentralnervensystem. Bei der Feststellung von Wurstvergiftungen dürften der Verlauf der Intoxikation und die bakteriologische Prüfung in erster Linie in Betracht kommen. Eine chemische Prüfung ist nur aussichtsvoll, wenn größere Mengen von Untersuchungsmaterial vorliegen, und dürfte auch hier nur die physiologische Wirkung der isolierten Stoffe einen sicheren Anhalt liefern. Baur konnte aus Wurst, welche Botulismus verursacht hatte, das giftige Neurin (s. S. 774) und das ungiftige Neuridin (s. S. 777) isolieren, indem er das zerkleinerte Untersuchungsmaterial mit Wasser, welches sehr schwach mit Salzsäure angesäuert war, extrahierte, diesen Auszug zum Sirup eindampfte, den Rückstand mit absolutem Alkohol auszog und letztere Lösung mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzte (Apotheker-Zeitung 1900, S. 452).

Botulismus ist auch nach dem Genuß von verdorbenen Gemüsekonserven, z. B. grünen Bohnen, beobachtet.

Fleischgift. Die Intoxikationen, welche durch stark in Verwesung übergegangenes Fleisch hervorgerufen werden, sollen durch *Bacillus proteus vulg.*, bzw. des von diesem erzeugten Ptomains: Sepsin: $C^5H^{14}N^2O^2$, veranlaßt sein.

Fischgift. Intoxikationen durch den Genuß von verdorbenem Fischfleisch kommen verhältnismäßig häufig vor. Die hierdurch hervorgerufenen Krankheitserscheinungen: Ichthyismus, äußern sich in verschiedener Weise. Bisweilen erinnert das Krankheitsbild an Atropinvergiftung. Ob jedoch diese Wirkungen durch das Ptomatropin (s. S. 1853) hervorgerufen werden, ist zweifelhaft. Jedenfalls dürften hierbei noch andere Ptomaine, vielleicht muscarinartiger Natur, mit in Betracht kommen. Da die Gefahr einer Fischvergiftung bei beginnender Fäulnis am größten ist, so kann zum Nachweis der Schädlichkeit derartigen Fischfleisches nur eine physiologische Prüfung desselben in Betracht kommen. Das gleiche gilt auch für die Miesmuschelintoxikationen.

Die Miesmuschel, *Mytilis edulis*, ist an sich ungiftig, kann aber im lebenden Zustande durch stagnierendes Wasser giftig werden, wobei das Gift besonders in der Leber angehäuft wird. Ob es sich bei diesem Gift um das Mytilotoxin (s. S. 1854) oder um andere Ptomaine handelt, ist unentschieden.

Käsegift. Die Ursachen des Giftigwerdens des Käses sind bisher nicht bekannt. Wahrscheinlich ist die wiederholt beobachtete Giftigkeit des Käses jedoch ebenfalls nur auf Ptomainbildung zurückzuführen. Das aus derartigem Käse von Vaughan isolierte Tyrotoxin: $C^6H^5N^2$(?), hat jedoch damit nichts zu tun. Vielleicht kommt auch hier die Lebenstätigkeit des *Bacillus botulinus* (s. oben) mit in Betracht.

Zu den Ptomainen zählen auch die von Kutscher im normalen menschlichen Harn aufgefundenen Basen: Harnptomaine, das **Novain:** $C^7H^{19}NO^3$, Goldsalz bei 153° schmelzend; das **Vitiatin:** $C^5H^{14}N^6$, Goldsalz bei 167° schmelzend; das **Reductonovain:** $C^7H^{17}NO^2$, Goldsalz bei 175 bis 180° schmelzend; das **Mingin:** $C^{13}H^{18}N^2O^2$ (?), Goldsalz bei 194° schmelzend; das **Gynesin:** $C^{19}H^{23}N^3O^3$, usw. Auch die im Fleischextrakt (s. dort) enthaltenen Basen stehen den Ptomainen nahe. Ähnliches gilt von den alkaloidartigen Bestandteilen des Lebertrans (s. S. 703) und anderen Tiersubstanzen, z. B. dem **Trimethylaminoxyd:** $(CH^3)^3NO$, des Muskelextrakts des Dornhais, Goldsalz bei 250° schmelzend (Suwa).

Über die Toxalbumine s. dort.

O. Bitterstoffe.

Mit dem Namen „Bitterstoffe“ pflegt man eine große Anzahl stickstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender, bitter schmeckender, farbloser oder doch nur wenig gefärbter Verbindungen zusammenzufassen, welche fertig gebildet im Pflanzenreich vorkommen. Die Kenntnis der Mehrzahl dieser Stoffe ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte; es ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß bei einem eingehenden Studium diese Klasse von heterogenen Verbindungen allmählich vollständig als solche verschwindet, da nach Erforschung ihrer Konstitution es gelingen wird, sie in die verschiedenen Gruppen wohlcharakterisierter organischer Stoffe einzureihen.

Obschon die Bitterstoffe in fast allen Pflanzenfamilien vorkommen, so gibt es doch einige, welche sich durch Reichtum und Mannigfaltigkeit an diesen Verbindungen besonders auszeichnen (wie z. B. die Familien der Kompositen, der Labiaten, der Gentianeen), während andere nur vereinzelte Vertreter davon aufzuweisen haben (z. B. die Familie der Gramineen, der Leguminosen, der Papaveraceen, der Solaneen, sowie die Kryptogamen).

Die Darstellungsweise der Bitterstoffe ist entsprechend den Eigenschaften derselben eine sehr verschiedene. Die Anwendung hoher Temperatur, starker Mineralsäuren, ätzender Alkalien, sowie oxydierend wirkender Agenzien ist hierbei im allgemeinen möglichst zu vermeiden. Einige Bitterstoffe scheiden sich bereits beim vorsichtigen Eindampfen der wässerigen oder alkoholischen, eventuell zuvor durch Tierkohle entfärbten Auszüge der betreffenden Pflanzenteile in nahezu reiner Gestalt aus (z. B. Aloin, Pikrotoxin), andere werden bei der Digestion ihrer wässerigen Lösung mit reiner Tierkohle von letzterer aufgenommen und können derselben, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, durch Auskochen mit Alkohol wieder entzogen werden (z. B. Marubiin, Gentiopikrin). Manche Bitterstoffe können auch durch Gerbsäure, andere durch neutrales oder basisches Bleiacetat aus ihren wässerigen Lösungen abgeschieden und alsdann aus jenen Niederschlägen weiter isoliert werden.

Eigenschaften. Die Bitterstoffe bilden feste, meist kristallisierbare, zum Teil jedoch auch amorphe Verbindungen von neutraler oder schwach saurer Reaktion. Ihr Geschmack ist meist ein ausgeprägt bitterer, ihre physiologische Wirkung bisweilen eine stark giftige. In Wasser sind sie nur zum Teil löslich, die darin schwer oder unlöslichen werden jedoch leicht von Alkohol, Äther oder Chloroform aufgenommen. Gegen Agenzien verhalten sie sich ziemlich indifferent; nur sehr wenige liefern mit Basen oder mit Säuren kristallisierbare Verbindungen, die Mehrzahl derselben wird dagegen, namentlich wenn jene Agenzien in der Wärme darauf einwirken, ohne Bildung von Zucker in harzartige Massen verwandelt, einige werden auch hierbei in einfachere Verbindungen hydrolytisch gespalten (z. B. Peucedanin, Laserpitin). Starke Salpetersäure führt einige der Bitterstoffe zunächst in Nitroverbindungen über, um jedoch bei weiterer Einwirkung meist reichliche Mengen von Oxalsäure zu erzeugen. Letztere Säure wird auch nicht selten gebildet beim Schmelzen der Bitterstoffe mit Kali- oder Natronhydrat.

Einige Bitterstoffe finden als solche arzneiliche Anwendung, andere bedingen die Wirksamkeit zahlreicher arzneilich angewendeter Pflanzen und Pflanzenprodukte.

Untersuchung des Bieres usw. auf fremde Bitterstoffe nach Dragendorff. Zwei Liter des zu prüfenden Bieres werden im Wasserbade bis auf die Hälfte eingedampft, die noch heiße Flüssigkeit wird mit so viel stark basischen Bleiacetats (eventuell mit gewöhnlichem Bleiessig und etwas Ammoniak) versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht, und das entstandene Präzipitat, geschützt vor dem zersetzenden Einfluß der atmosphärischen Kohlensäure, rasch abfiltriert. Ein Auswaschen des Niederschlages ist nicht ratsam. Je reicher der angewendete Bleiessig an Bleioxyd ist, um so vollständiger werden die Hopfenbestandteile aus dem Bier entfernt. Aus dem Filtrat wird sodann der Bleiüberschuß durch Zusatz der erforderlichen Menge verdünnter Schwefelsäure beseitigt; ein schnelles Sedimentieren des ausgeschiedenen Bleisulfats wird erreicht, wenn man der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Schwefelsäure etwa 40 Tropfen einer wässerigen Gelatinelösung (1 : 20) zumischt. Die abermals filtrierte Flüssigkeit darf, wenn das geprüfte Bier unverfälscht war, nicht mehr bitter schmecken. Zur

weiteren Untersuchung wird dieselbe hierauf mit so viel Ammoniak versetzt, daß alle Schwefelsäure und ein Teil der Essigsäure neutralisiert werden (Methylanilinviolettlösung darf durch einige Tropfen nicht mehr blau gefärbt werden, s. S. 404), und alsdann auf 250 bis 300 ccm verdunstet. Der Rückstand wird, um Dextrin usw. zu fällen, mit 4 Vol. absoluten Alkohols gemischt, die Mischung gut durchgeschüttelt und nach 24stündigem Stehen im Keller filtriert. Nachdem aus dem Filtrat der größte Teil des Alkohols wieder abdestilliert ist, schüttelt man zunächst die saure Flüssigkeit nacheinander mit Petroleumäther, Benzol und Chloroform aus und wiederholt alsdann die Ausschüttelung mit diesen drei Lösungsmitteln in der angegebenen Reihenfolge, nachdem die wässerige Flüssigkeit durch Ammoniakzusatz alkalisch gemacht ist. Reines Bier, aus Malz und Hopfen bereitet, zeigt bei der Behandlung nach obigen Angaben folgendes Verhalten:

Petroleumäther (Siedep. 33 bis 60°) nimmt nur geringe Mengen fester und flüssiger Bierbestandteile auf, darunter den in jedem Bier enthaltenen Fusel. Der Geschmack des Verdunstungsrückstandes ist kaum bitterlich; er wird durch reine konzentrierte Schwefelsäure, durch Schwefelsäure und Zucker, sowie durch Salpetersäure nur gelblich, durch konzentrierte Salzsäure nahezu farblos gelöst. Benzol entzieht dem Bier nur geringe Mengen einer harzartigen, nur schwach bitterlich schmeckenden Substanz, welche gegen die erwähnten Säuren sich ähnlich wie der Rückstand des Petroleumätherauszuges verhält und welche in verdünnter Schwefelsäure (1 : 50) gelöst mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien, wie Jod- und Bromlösung, Kalium-Quecksilberjodid, Kalium-Cadmiumjodid, Gold-, Platin-, Eisen- und Quecksilberchlorid, Pikrinsäure, Gerbsäure und Kaliumdichromat, keine Niederschläge liefert, auch Goldchlorid beim Erwärmen nicht reduziert. Mit Phosphomolybdänsäure gibt diese Lösung erst nach einiger Zeit eine sehr geringe Trübung. Chloroform verhält sich ähnlich dem Benzol. Aus der ammoniakalisch gemachten, von Chloroform zuvor befreiten Flüssigkeit nimmt Petroleumäther so gut wie nichts auf. Benzol entzieht ihr nur Spuren einer Substanz, die bisweilen aus ätherischer Lösung kristallisiert, welche jedoch keine charakteristischen Farbenreaktionen zeigt und keine physiologische Wirkung ausübt.

Folgende Hopfensurrogate lassen sich nach der beschriebenen Methode im Bier nachweisen:

Wermut: In dem Petroleumätherauszug der sauren Flüssigkeit findet sich ätherisches Öl, welches an seinem Geruch erkannt werden kann, und ein Teil des Bitterstoffes. Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Verdunstungsrückstand braun; beim längeren Stehen geht die Färbung in Violett über. Schwefelsäure und etwas Zucker erzeugen allmählich eine rotviolette Lösung. Wird ein Teil des Verdunstungsrückstandes in wenig Wasser gelöst, so reduziert die filtrierte Lösung ammoniakalische Silberlösung, während sie mit Goldchlorid und Kalium-Quecksilberjodid Fällungen, mit Gerbsäure, Jod-Jodkalium und Quecksilberoxydulnitrat nur schwache Trübungen liefert. Benzol und Chloroform nehmen ebenfalls Bitterstoff auf, welcher die gleichen Reaktionen liefert.

Ledum palustre (Porst): Petroleumäther entzieht das charakteristisch riechende ätherische Öl. Benzol und Chloroform nehmen amorphe, bitter schmeckende Massen auf, welche mit Schwefelsäure und Zucker dunkel rotviolette Lösungen geben und, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) gekocht, den eigenartigen Geruch nach Ericinol entwickeln. Goldchlorid und alkalische Kupferlösung werden reduziert, Jod-Jodkalium und Gerbsäure bewirken

Fällungen. Die Ausschüttelungen mit Benzol und Chloroform, ebenso die aus alkalischer Lösung zeigen wenig Charakteristisches.

Bitterklee (*Menyanthes trifoliata*): Benzol und noch reichlicher Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Menyanthin auf. Der Verdunstungsrückstand entwickelt beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 100) den bittermandelartigen Geruch des Menyanthols; er reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung; seine wässerige Lösung wird durch Kalium-Quecksilberjodid, Jod-Jodkalium, Gerbsäure und Goldchlorid gefällt. Petroleumäther löst nur Spuren des Bitterstoffes auf.

Quassia: Petroleumäther löst nur sehr wenig; Benzol und namentlich Chloroform nehmen das intensiv bitter schmeckende Quassiin auf.

Kokkelskörner: Petroleumäther und Benzol nehmen kein Pikrotoxin auf, wohl aber Chloroform. Über das Verhalten desselben siehe dort.

Koloquinten: Das in denselben enthaltene Colocynthin wird von Petroleumäther und von Benzol nicht aufgenommen, wohl aber durch Chloroform. Der Rückstand liefert nach mehrmaligem Wiederlösen in Wasser und Ausschütteln mit Chloroform die Reaktionen des Colocynthins (s. dort).

Weidenrinde: Das Salicin läßt sich aus saurer Lösung durch Petroleumäther, Benzol und Chloroform nur schwierig, dagegen leicht durch Amylalkohol ausschütteln. Mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) erwärmt, entwickelt es den Geruch nach salicyliger Säure.

Auch gewisse bittere Bestandteile des *Capsicum annuum*, der *Daphne Mezereum*, der *Erythraea Centaurium* und des *Cnicus benedictus* lassen sich aus saurer Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform oder Benzol gewinnen und eventuell durch ihren eigenartigen Geruch und Geschmack erkennen.

Über den Nachweis des Colchicins, des Strychnins und der Pikrinsäure im Bier s. S. 1609, 1587 und 1081.

Nicht sicher nachzuweisen sind auf dem angegebenen Wege die Bitterstoffe der Aloe und des Enzians. Zum Nachweis der Aloe behandelt man das zu prüfende Bier nicht mit basischem, sondern mit neutralem Bleiacetat und schüttelt schließlich mit Amylalkohol aus. Nach Verdunstung der Amylalkoholauszüge bleibt alsdann ein Rückstand, der den charakteristischen Aloegeschmack besitzt, mit Brom-Bromkalium, Bleiessig und Quecksilberoxydulnitrat Niederschläge liefert, sowie alkalische Kupferlösung und Goldchloridlösung reduziert. Durch Gerbsäure wird die wässerige Lösung des Rückstandes gleichfalls gefällt, der Niederschlag jedoch durch einen Überschuß des Fällungsmittels teilweise wieder gelöst. Mit konzentrierter Salpetersäure gekocht, liefert der Aloerückstand Pikrinsäure. Siehe auch S. 1869.

Zur Erkennung des Enzians fällt man ebenfalls mit neutralem Bleiacetat aus, entfernt den Bleiüberschuß durch verdünnte Schwefelsäure, verdunstet die klare Flüssigkeit bis zur Sirupkonsistenz und unterwirft den mit Salpetersäure angesäuerten Rückstand der Dialyse. Das neutralisierte Dialysat wird alsdann mit neutralem Bleiacetat versetzt, aus dem Filtrat das Enzianbitter mit Bleiessig und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die filtrierte Flüssigkeit mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Das hierdurch isolierte Enzianbitter muß sich durch Eisenchlorid in wässeriger Lösung braun färben, aber darf durch dasselbe nicht gefällt werden. Enzianbitter reduziert ammoniakalische Silber- und alkalische Kupferlösung und wird durch Brom-Bromkalium, Quecksilberoxydulnitrat, Goldchlorid und Phosphomolybdänsäure gefällt.

Nach vorstehenden Methoden lassen sich nach Dragendorff in je ein Liter Bier nachweisen: 0,25 g Wermutkraut, 4 g ungetrocknetes *Ledum palustre*, 4 g *Menyanthes trifoliata*, 1 g Quassia, 8 g Kokkelskörner, 1 g Kolo-

quintenmark, 5 g Weidenrinde, 5 g *Cnicus benedictus*, 4 g *Erythraea Centaurium*, 5 g *Cortex Mezerei*, 0,25 g *Capsicum annuum*, 0,25 g Aloe und 6 g Enzianwurzel.

Branntweine können, nach Verjagung des Alkohols, in ähnlicher Weise wie das Bier auf Bitterstoffe geprüft werden.

Santonin: $C^{15}H^{18}O^3$.

Molekulargewicht: 246 (*246,14 O = 16*).

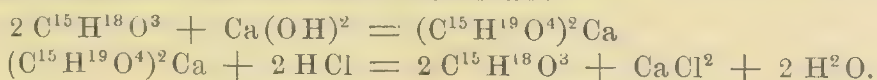
(In 100 Teilen, C: 73,13; H: 7,37; O: 19,50.)

Santoninum.

Geschichtliches. Das Santonin ist fast gleichzeitig, und zwar unabhängig voneinander, i. J. 1830 vom Apotheker Kahler in Düsseldorf und vom Apotheker Alms in Mecklenburg entdeckt und später von H. Trommsdorff (1834), Liebig (1834), Heldt (1848), Hesse (1873), Cannizzaro und seinen Schülern, J. Klein, E. Wedekind u. a. näher untersucht worden. Die Hauptmengen von Santonin werden in der Heimat der *Artemisia maritima* dargestellt, so z. B. in Tschimkent in der Provinz Taschkent und in Orenburg, südlich vom Ural.

Vorkommen. Das Santonin findet sich neben Artemisin (s. S. 1866) in einer Menge von 2 bis 3 Proz. in dem sogenannten Wurmsamen, den vor der vollständigen Entwickelung gesammelten Blütenköpfchen der turkestanischen Form von *Artemisia maritima*. Nach dem Aufblühen verschwindet das Santonin daraus. Von den übrigen Artemisiaarten enthält nur noch *Artemisia gallica* Santonin.

Darstellung. Behufs Gewinnung des Santonins führt man dasselbe in das in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht lösliche Calciumsalz der Santoninsäure: $(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$, über und scheidet aus letzterem alsdann durch Zusatz von Salzsäure das Santonin wieder ab:



$$2\,C^{15}H^{18}O^3 + Ca(OH)^2 = (C^{15}H^{19}O^4)^2Ca$$

$$(C^{15}H^{19}O^4)^2Ca + 2\,HCl = 2\,C^{15}H^{18}O^3 + CaCl^2 + 2\,H^2O.$$

Zu diesem Zweck kocht man bei der Darstellung im kleinen ein Gemisch von 4 Tln. grob gepulverten, zweckmäßig erst von ätherischem Öl (s. S. 1373) befreiten Wurmsamens und $1^1/_2$ Tln. zuvor gelöschten Ätzkalks mit 15 bis 20 Tln. Alkohol von 50 bis 60 Proz. zwei- bis dreimal aus, destilliert hierauf den Alkohol von den zuvor kolierten Auszügen ab und dampft den Rückstand auf 15 Tle. ein. Fügt man alsdann unter Umrühren vorsichtig verdünnte Salzsäure oder Essigsäure zu, so scheidet sich zunächst ein braun gefärbtes Harz aus; übersättigt man nach Entfernung desselben die Flüssigkeit schwach mit jenen Säuren, so kristallisiert beim ruhigen Stehen fast die Gesamtmenge des Santonins aus. Das Rohsantonin wird hierauf gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen und aus der zehnfachen Menge siedenden Alkohols unter Zusatz von etwas reiner Tierkohle umkristallisiert. Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheidet sich das Santonin in farblosen Kristallen aus, welche alsdann vor Licht geschützt zu sammeln, zu trocknen und aufzubewahren sind.

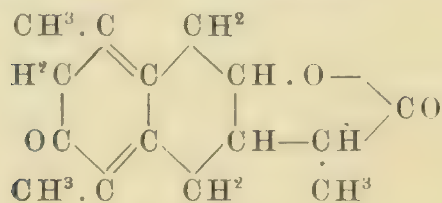
Die harzigen Bestandteile der alkoholischen Rohsantoninlösung lassen sich auch durch vorsichtigen Zusatz von Bleiacetat abscheiden.

Im großen (Tschimkent) werden 65 kg Wurmsamen mit 28 kg Kalkbrei vermischt und die mit etwas Wasser versetzte Masse gemahlen. Das Mahlgut wird hierauf in flachen Haufen zur Abkühlung ausgebreitet und alsdann in Diffuseuren mit Weingeist bei 65 bis 70° erschöpft. Die so gewonnenen Auszüge werden durch Destillation von Alkohol befreit und bei 70° mit Salzsäure neutralisiert. Nach 3 bis 5 Tagen wird hierauf die Mutterlauge von dem abgeschiedenen Santonin abgezogen, letzteres mit Wasser aus-

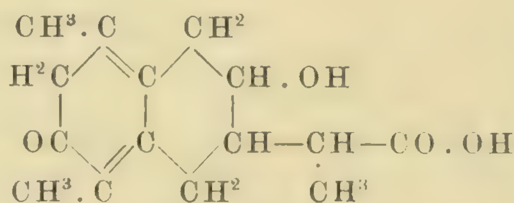
gewaschen und aus Alkohol, unter Zusatz von Knochenkohle, umkristallisiert (A. Busch).

Eigenschaften. Das Santonin bildet farblose, geruchlose, bitter schmeckende, in größeren Dosen giftig wirkende, glänzende Täfelchen, welche dem rhombischen System angehören. Das spez. Gew. derselben beträgt bei 21° 1,247. Es schmilzt bei 170° unzersetzt zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer kristallinischen, bisweilen auch zu einer amorphen Masse erstarrt. Letztere nimmt wieder kristallinische Beschaffenheit an, wenn sie mit einer Spur Chloroform berührt wird. Erhitzt man das Santonin in kleiner Menge vorsichtig über seinen Schmelzpunkt hinaus, so liefert es weiße Dämpfe, die sich zu nadelförmigen Kristallen von unverändertem Santonin verdichten. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit rußender Flamme. Das trockene, befeuchtete oder in Lösung befindliche Santonin nimmt am Licht allmählich eine gelbe Farbe an; im Sonnenlicht tritt diese Färbung sehr rasch und zuweilen unter Zerspringen der trockenen Kristalle ein. Das hierdurch gebildete, mit dem Santonin isomere Chromosantonin unterscheidet sich von dem Santonin durch ein geringeres Drehungsvermögen und durch leichtere Löslichkeit in Alkohol. Durch Umkristallisation kann das Chromosantonin wieder in Santonin verwandelt werden.

Das Santonin löst sich in 5000 Tln. kalten und 250 Tln. siedenden Wassers, sowie in 44 Tln. kalten und 3 Tln. kochenden Alkohols von 90 Proz. Dasselbe wird ferner aufgenommen von 125 Tln. kalten und von 75 Tln. siedenden Äthers, sowie von 4 Tln. Chloroform (Trommsdorff). Auch in Essigsäure und in anderen konzentrierten Säuren, sowie in fetten und in ätherischen Ölen ist es löslich, kaum dagegen in Petroleumäther. Die alkoholische Lösung besitzt neutrale Reaktion und lenkt den polarisierten Lichtstrahl nach links ab. Ätzende und kohlensaure Alkalien, sowie ätzende alkalische Erden lösen das Santonin leicht auf unter Bildung von Salzen der einbasischen Santoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, als deren Anhydrid (Lacton) das Santonin aufzufassen ist. Versetzt man die Lösung dieser Salze mit Salzsäure im Überschuß, so scheidet sich zunächst Santoninsäure ab, welche durch sofortiges Ausschütteln mit Äther der Mischung entzogen werden kann; überläßt man jedoch die mit Salzsäure übersättigte Lösung vor dem Ausschütteln mit Äther einige Zeit sich selbst, so verwandelt sich die Santoninsäure unter Abspaltung von Wasser rasch wieder in ihr Anhydrid, das Santonin, nach Cannizzaro, Andreocci:



Santonin.



Santoninsäure.

Die **Santoninsäure:** $C^{15}H^{20}O^{4}$, bildet weiße, rhombische Kristalle, welche am Licht nicht gelb werden. Sie löst sich schwer in kaltem, leichter in kochendem Wasser. In Alkohol und in Chloroform ist sie leicht, in Äther ziemlich schwer löslich. Die wässerige Lösung besitzt stark saure Reaktion. Versetzt man die wässerige Lösung der Santoninsäure mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich alsbald, besonders bei gelinder Erwärmung, Santonin ab. Bei 120° wird die Santoninsäure in Wasser und Santonin zerlegt; ihr Schmelzpunkt liegt oberhalb dieser Zersetzungstemperatur. Eine mit der Santoninsäure isomere Säure, die Santonsäure: $C^{15}H^{20}O^{4}$, wird gebildet, wenn man Santonin in heiß gesättigtes Barytwasser einträgt, die

Mischung 12 Stunden lang kocht und sie alsdann, nach dem Übersättigen mit Salzsäure, mit Äther ausschüttelt. Sie bildet farblose, rhombische, bei 163,5° schmelzende, lichtbeständige Kristalle, welche sich wenig in kaltem, viel in kochendem Wasser lösen, auch leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich sind (Cannizzaro, Sestini). Die Santonsäure kann nicht in Santonin zurückverwandelt werden. Dieselbe enthält zwei Ketongruppen: CO. Der Santoninsäure nahestehend ist die zweibasische Photosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, welche, unter Aufsprengung eines Kohlenstoffringes, neben rechtsdrehender, einbasischer Isophotosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^5$, bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine siebenprozentige Lösung von Santonin in Essigsäure von 80 Proz. gebildet wird. Dieselbe ist linksdrehend; sie bildet prismatische, bei 153° schmelzende Kristalle, welche kaum in kaltem, wenig in heißem Wasser, leicht aber in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Der Äthyläther der Photosantonsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^5)O^4$, das sogenannte α-Photosantonin, wird neben dem damit isomeren β-Photosantonin gebildet bei 30- bis 40tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes auf eine zweiprozentige Lösung von Santonin in Alkohol von 90 Proz.

Das α-Photosantonin bildet farblose, bei 68 bis 69° schmelzende Kristalle, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Linksdrehend.

Das β-Photosantonin bildet tafelförmige, bei 154 bis 155° schmelzende Kristalle. Rechtsdrehend (Sestini).

Wird 1 Tl. Santoninsäure mit 10 Tln. konzentrierter Schwefelsäure im Wasserbade erhitzt und die Lösung alsdann mit Wasser verdünnt, so kristallisiert nach 24 Stunden ein bei 137 bis 138° schmelzendes Isomeres des Santonins aus. Zwei weitere Isomere des Santonins werden gebildet beim längeren Kochen der Santonsäure mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor. Diese als Meta-Santonine bezeichneten Verbindungen kristallisieren in Nadeln, welche bei 160° bzw. bei 212° schmelzen (Cannizzaro). Wird die Santonsäure mit Eisessig gekocht und der nach dem Abdestillieren der Essigsäure verbleibende Rückstand alsdann auf 180° erhitzt, so liefert er das bei 127° schmelzende Santonid: $C^{15}H^{18}O^3$. Das damit isomere, bei 110° schmelzende Para-Santonid: $C^{15}H^{18}O^3$, entsteht, wenn das Erhitzen bis auf 260° ausgedehnt wird (Cannizzaro, Sestini).

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Santonin zunächst ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; bei längerem Stehen, besonders bei gelinder Wärme, findet jedoch allmählich Gelb- bis Gelbrotfärbung statt. In letzterem Fall scheidet Wasser neben unverändertem Santonin braunrote Harzflocken ab. Wird 1 Tl. Santonin mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure 3 Stunden lang auf dem Wasserbade erwärmt und diese Flüssigkeit alsdann mit Wasser verdünnt, so scheidet sich das bei 137 bis 138° schmelzende Isosantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, ab (Cannizzaro). Von konzentrierter Salpetersäure wird das Santonin anfänglich ohne Zersetzung gelöst, beim Erwärmen damit findet unter Bildung von Oxalsäure, Bernsteinsäure, CO^2 und HCN tiefer greifende Zersetzung statt. Bei mehrstündigem Stehen von 150 g Santonin mit 1 Liter rauchender Salzsäure wird das Santonin in Desmotroposantonin: $C^{15}H^{18}O^3$, verwandelt, indem die Ketonform in die Enolform (s. S. 664) übergeht; glänzende, lichtbeständige, schwer lösliche, bei 260° schmelzende Nadeln, deren Lösung in absolutem Alkohol rechts dreht (Andreocci). Gegen Kaliumpermanganat erweist sich das Santonin sehr beständig; Chromsäure wird durch dasselbe unter Entwickelung von CO^2 zu Chromoxyd reduziert. Bei der Einwirkung von Chlor bzw. von Brom auf Santonin, welches in Wasser suspendiert ist, scheinen Substitutionsprodukte gebildet zu werden. Wirkt

dagegen Brom in essigsaurer Lösung darauf ein, so entsteht ein Additionsprodukt, das Santoninacetatdibromid: $C^{15}H^{18}O^{3} . C^{2}H^{4}O^{2} . Br^{2}$. Durch Kochen mit Alkohol geht letzteres in Monobromsantonin: $C^{15}H^{17}BrO^{3}$, über, welches in weißen, bei 150° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Kochende Kalilauge regeneriert Santonin aus dem Santoninacetatdibromid. PCl^{5} erzeugt die kristallisierbare, bei 171 bis 172° schmelzende Verbindung $C^{15}H^{15}Cl^{3}O^{2}$ (J. Klein). Acetylchlorid wirkt nicht auf Santonin ein.

Wird Santonin mit einem Überschuß von konzentrierter Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor längere Zeit gekocht, so geht es in die in langen, glänzenden, bei 178 bis 179° schmelzenden Nadeln kristallisierende, rechtsdrehende santonige Säure: $C^{15}H^{20}O^{3}$, über. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen von optisch-inaktiver isosantoniger Säure: $C^{15}H^{20}O^{3}$, welche in farblosen, bei 154° schmelzenden Blättchen kristallisiert. Die isosantonige Säure ist eine Racemform der santonigen Säure; durch Überführung in das Cinchoninsalz kann dieselbe in Rechts- und Links-santonige Säure gespalten werden. Durch Erhitzen mit Barythydrat auf 350° gehen die santonigen Säuren in das in leichten, bei 135° schmelzenden Blättchen kristallisierende Dimethylnaphtol: $C^{10}H^{5}(CH^{3})^{2} . OH$, über. Wird die santonige Säure auf 300 bis 350° erhitzt, so zerfällt sie in Propionsäure und in Hydrodimethylnaphtol: $C^{10}H^{7}(CH^{3})^{2} . OH$, welches seidenglänzende, bei 113° schmelzende, mit den Wasserdämpfen flüchtige Nadeln bildet; das Santonin scheint somit ein Abkömmling des Naphtalins: $C^{10}H^{8}$, zu sein. Dimethylnaphtol wird neben Dimethylnaphtalin, $C^{10}H^{6}(CH^{3})^{2}$, und Propylen: $C^{3}H^{6}$, auch gebildet beim Glühen von Santonin mit Zinkstaub. Wird Santonin allein destilliert, so entsteht, neben anderen Stoffen, ein Tetramethyldinaphtol: $(C^{12}H^{11}O)^{2}$, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 97 bis 98° schmelzenden Blättchen kristallisiert (Cannizzaro). Durch anhaltendes Kochen mit Zinn und Salzsäure kann sowohl die santonige Säure, als auch das Santonin in Octohydro-Dimethyläthylnaphtalin: $C^{10}H^{13}(CH^{3})^{2}(C^{2}H^{5})$, vom Siedep. 248°, verwandelt werden.

Erkennung des Santonins. Beim Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Kali- oder Natronhydrat liefert das farblose Santonin eine schön carminrot gefärbte Lösung, die allmählich eine rotgelbe, mehr und mehr verblassende Färbung annimmt. Gelb gefärbtes Santonin: Chromosantonin, löst sich in alkoholischer Kali- oder Natronlösung schon in der Kälte mit gelbroter Farbe. Werden 5 Tle. Santonin anhaltend mit 4 Tln. Soda, 20 Tln. Wasser und 60 Tln. Alkohol von 90 Proz. gekocht, so zeigt die Flüssigkeit abwechselnd rote und gelbe Farbe. Werden 0,01 g Santonin mit 1 ccm Wasser und 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, so tritt keine Färbung ein; fügt man jedoch der heißen Mischung einen Tropfen offizineller Eisenchloridlösung zu, so tritt Violettfärbung auf (Lindo, Dragendorff). Wird die Lösung von 0,005 g Santonin und weniger in einigen Tropfen Alkohol mit 2 Tropfen einer farblosen, alkoholischen Furfurollösung von 2 Proz. und alsdann mit 2 ccm reiner Schwefelsäure versetzt und dieses Gemisch hierauf in einem flachen Porzellanschälchen auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt zunächst eine purpurrote, dann blauviolette und dunkelblaue Färbung ein, die nach Verlauf von einigen Stunden schwarz wird. Bei Abwesenheit von Santonin färbt sich die Furfurolschwefelsäure erst blaßrot und alsbald schmutzig braun (Thaeter); immerhin ist ein blinder Versuch damit zum Vergleich zu empfehlen.

Anwendung. Das Santonin findet wegen seiner wurmtreibenden Wirkung ziemlich ausgedehnte arzneiliche Anwendung. Bei größeren Dosen vermag es Vergiftungserscheinungen hervorzurufen; 0,2 g Santonin rufen

zwar noch keine pathologischen Erscheinungen hervor, veranlassen jedoch bereits ein eigentümliches Farbensehen, besonders Gelbsehen. Nach dem Genuß von Santonin tritt im menschlichen Harn eine Substanz auf, die demselben eine gelbe oder gelbgrüne Färbung erteilt und durch Natronlauge rot gefärbt wird; schüttelt man den alkalisch gemachten Harn alsdann mit Amylalkohol oder Chloroform, so werden diese Lösungsmittel rot gefärbt (Heller, Kletzinsky, Rose, Lewin u. a.). Ein Teil des Santonins geht unverändert in den Harn über. M. Jaffé isolierte aus Hunde- und Kaninchenharn nach Darreichung von Santonin α- und β-Oxysantonin: $C^{15}H^{18}O^{4}$. Das α-Oxysantonin bildet farblose, bei 286° schmelzende, rhombische Tafeln, die sehr schwer in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Linksdrehend. Das β-Oxysantonin kristallisiert in kleinen, bei 128 bis 131° schmelzenden Blättchen, die leicht in Alkohol, Äther und Chloroform löslich sind. Linksdrehend.

Zum Nachweis des Santonins im Erbrochenen, sowie im Magen- und Darminhalt erwärmt man das Untersuchungsmaterial, nach Zusatz von etwas Kalkmilch, mit Alkohol von 50 bis 60 Proz. einige Stunden am Rückflußkühler. Das Filtrat wird alsdann von Alkohol befreit und zur Entfernung von Unreinigkeiten mit Benzol oder Chloroform ausgeschüttelt. Hierauf säuert man die wässerige Flüssigkeit mit Salzsäure an, läßt sie eine Stunde lang stehen und schüttelt sie dann von neuem mit Chloroform aus. Der Verdunstungsrückstand dieser letzten Ausschüttelung kann hierauf durch Umkristallisieren aus heißem Wasser weiter gereinigt und schließlich durch obige Reaktionen als Santonin identifiziert werden.

Das Santonin werde geschützt vor Licht aufbewahrt!

Prüfung. Das Santonin bildet farblose oder doch nur sehr wenig gelblich gefärbte, lockere Blättchen, welche von konzentrierter Schwefelsäure und von konzentrierter Salpetersäure zunächst ohne Färbung gelöst werden. Es schmelze bei 170° und hinterlasse keinen feuerbeständigen Rückstand, wenn es auf dem Platinblech erhitzt wird.

Um das Santonin auf Strychnin, welches einmal darin vorgekommen sein soll, zu prüfen, koche man 1 Tl. davon mit 100 Tln. Wasser und 5 Tln. verdünnter Schwefelsäure (1:5), lasse längere Zeit abkühlen und filtriere alsdann. Das Filtrat zeige keinen bitteren Geschmack und werde durch die allgemeinen Alkaloidreagenzien (s. S. 1555) nicht gefällt, ebensowenig auf Zusatz von einigen Tropfen Kaliumdichromatlösung. Über die weitere Kennzeichnung des Strychnins s. S. 1586.

Zur Bestimmung des Santoningehalts der Santonintabletten extrahiere man eine fein zerriebene Durchschnittsprobe (3 bis 5 Tabletten) bei mäßiger Wärme mit Chloroform, filtriere den Auszug in ein gewogenes, leichtes Kölbchen, wasche den Rückstand mit Chloroform nach, verdunste das Chloroform, entferne die letzten Reste desselben durch Übergießen des Rückstandes mit wenig Äther und Verdampfen des letzteren und wäge schließlich den Rückstand nach dem Trocknen bei 100°. Die Bestimmung des Santonins in Schokoladetabletten erfordert eine vorherige Entfettung derselben im zerriebenen Zustande mittels kalten Petroleumäthers, oder ein Entfetten des Chloroformverdunstungsrückstandes durch wiederholtes Behandeln mit kleinen Mengen kalten Petroleumäthers, worin das Santonin nahezu unlöslich ist.

Nach J. Katz kocht man 3 oder 4 der Santonin-Schokoladetabletten zur Ermittelung des Santoningehaltes $^1/_4$ Stunde lang am Rückflußkühler mit 5 g Barythydrat und 100 ccm Wasser und sättigt diese Flüssigkeit nach dem Erkalten mit CO^2. Hierauf filtriert man, wäscht den Rückstand mit Wasser

aus und dampft das bräunliche Filtrat auf etwa 10 ccm ein. Nach dem Zersetzen des in Lösung befindlichen santoninsauren Baryums in der Wärme durch verdünnte Salzsäure läßt sich dann das Santonin durch Chloroform ausschütteln.

Zur Bestimmung des Santonins in den *Flores Cinae* werden 10 g des groben Pulvers in einem Soxhletschen Apparat 2 Stunden lang mit Äther extrahiert und das nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Extrakt mit 5 g Barythydrat und 100 ccm Wasser $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten sättigt man die Flüssigkeit, ohne sie vorher zu filtrieren, mit CO^2, bis blaues Lackmuspapier gerötet wird. Hierauf filtriert man ohne Verzug, am besten durch ein Saugfilter, wäscht den Rückstand zweimal mit je 20 ccm Wasser nach und dampft das weingelbe Filtrat auf etwa 20 ccm ein. Alsdann fügt man 10 ccm Salzsäure von 12,5 Proz. zu, läßt noch 2 Minuten lang auf dem Wasserbade stehen und gibt die saure Flüssigkeit nach dem Erkalten in einen Scheidetrichter. Die in der Schale verbliebenen Santoninkristalle löst man in etwa 20 ccm Chloroform, bringt diese Lösung ebenfalls in den Scheidetrichter und schüttelt tüchtig durch. Nach dem Absetzen filtriert man die Chloroformlösung durch ein kleines, mit Chloroform befeuchtetes Filter in ein Kölbchen, spült Schale, Scheidetrichter und Filter noch zweimal mit 20 ccm Chloroform nach und destilliert hierauf letzteres ab. Der Rückstand wird alsdann mit 50 ccm Alkohol von 15 Proz. 10 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht, die Lösung heiß in ein gewogenes Kölbchen (A) filtriert und das Ungelöste und das Filter noch zweimal mit kochendem Alkohol von 15 Proz. nachgewaschen. Nach 24 stündigem Stehen wägt man das Kölbchen (A) mit Inhalt, filtriert durch ein gewogenes Filter von 9 cm Durchmesser, ohne Rücksicht darauf zu nehmen, daß das Filtrat durch feine Harztröpfchen getrübt ist, und wäscht das Kölbchen, die darin sitzenden Kristalle und das Filter mit 10 ccm Alkohol von 15 Proz. nach. Schließlich wird das Filter in dem Kölbchen (A) getrocknet und damit gewogen. Zu dem auf diese Weise ermittelten Santonin ist als Korrektur für das in Lösung gebliebene noch für je 10 g Filtrat (ohne die zum Auswaschen benutzten 10 ccm Alkohol) 0,006 g Santonin in Anrechnung zu bringen (J. Katz).

Das Santonin tritt vermöge seines Charakters als Keton leicht mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin unter Bildung eines Phenylhydrazons bzw. Oxims in Reaktion.

Santoninphenylhydrazon: $C^{15}H^{18}O^2—N^2H . C^6H^5$, bildet strohgelbe, bei 220° schmelzende Nadeln. Zur Darstellung desselben erwärmt man eine Lösung von 19 g Santonin in Eisessig mit 10 g Phenylhydrazin und kristallisiert den gebildeten gelben Niederschlag aus Alkohol um (Cristaldi).

Santoninoxim: $C^{15}H^{18}O^2 : N . OH$, wird erhalten durch 6- bis 7 stündiges Kochen von 5 Tln. Santonin mit 4 Tln. salzsaurem Hydroxylamin, 50 Tln. Alkohol von 90 Proz. und 3 bis 4 Tln. Calciumcarbonat. Das Filtrat ist hierauf mit dem 4- bis 5 fachen Volum heißen Wassers zu versetzen und zur Kristallisation beiseite zu stellen. Das Santoninoxim bildet farblose, nadelförmige, bei 216 bis 217° schmelzende, in Wasser unlösliche, in Fetten und fetten Ölen lösliche Kristalle. Es wirkt wurmtreibend wie das Santonin, soll jedoch weniger giftig sein als letzteres. Linksdrehend (Gucci).

Durch Reduktion mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure wird das Santoninoxim in alkoholischer Lösung in Santoninamin: $C^{15}H^{19}O^2 . NH^2$, verwandelt; glänzende, sehr unbeständige, bei 96° schmelzende Nadeln, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich sind. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht das Santoninamin, unter Abspaltung von NH^3,

in Hyposantonin: $C^{15}H^{18}O^{2}$, über; tafelförmige, sublimierbare, bei 152 bis 153° schmelzende Kristalle, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Rechtsdrehend. Durch Oxydation mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung wird das Hyposantonin zu Dimethylorthophtalsäure: $C^{6}H^{2}(CH^{3})^{2}(CO.OH)^{2}$, oxydiert; Prismen vom Schmelzpunkt 96° (Gucci, Grassi).

Salze der Santoninsäure.

Wie bereits oben erwähnt, geht das Santonin mit Basen salzartige Verbindungen ein, welche als die Abkömmlinge der einbasischen Santoninsäure aufzufassen sind. Die löslichen dieser Salze werden erhalten durch Digerieren einer alkoholischen Santoninlösung mit den Hydroxyden oder Carbonaten der betreffenden Metalle, die unlöslichen dagegen durch Wechselwirkung der Alkalisalze der Santoninsäure und der betreffenden Metallsalze. Die Salze der Alkalimetalle und der alkalischen Erdmetalle sind in Wasser und auch in Alkohol löslich, die Salze der Schwermetalle dagegen schwer oder unlöslich. Im Sonnenlicht und durch Einwirkung von Kohlensäure werden diese Verbindungen nicht verändert. Beim Kochen mit Wasser erleidet die Mehrzahl derselben eine Zersetzung. Auf Zusatz von Salzsäure scheidet sich zunächst Santoninsäure aus, welche jedoch bald in ihr Anhydrid, das Santonin, übergeht (s. S. 1860).

Von den Salzen der Santoninsäure findet die Natriumverbindung eine arzneiliche Anwendung.

Santoninsaures Natrium: $C^{15}H^{19}NaO^{4} + 3^{1}/_{2}H^{2}O$. *Natrium santoninicum*, Santoninnatron. Zur Darstellung dieses Salzes werden 10 Tle. Santonin mit 8 Tln. fein zerriebenen kristallisierten Natriumcarbonats, 120 Tln. Alkohol von 90 Proz. und 40 Tln. Wasser so lange am Rückflußkühler gekocht, bis die anfänglich abwechselnd carminrote und gelbe Flüssigkeit sich wieder entfärbt und eine Probe derselben nach dem Verdunsten des Alkohols sich klar in Wasser löst. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet sich alsdann das santoninsaure Natrium beim Erkalten bzw. beim freiwilligen Verdunsten in Kristallen aus. Aus den letzten Mutterlaugen kann das Santonin durch Zusatz von Salzsäure wieder ausgefällt werden. Die Darstellung des santoninsauren Natriums kann auch in der Weise geschehen, daß man 10 Tle. Santonin mit 5,5 Tln. Natronlauge von 1,332 spez. Gew. und 10 Tln. Wasser bei 75 bis 80° bis zur Lösung erwärmt und hierauf die filtrierte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überläßt.

Eigenschaften. Das santoninsaure Natrium bildet große, farblose, durchsichtige, tafel- oder plättchenförmige, lichtbeständige Kristalle des rhombischen Systems. Sie lösen sich in 3 Tln. kalten und $^{1}/_{2}$ Tl. kochenden Wassers zu einer schwach alkalisch reagierenden, salzigbitter schmeckenden Flüssigkeit, die den polarisierten Lichtstrahl schwach nach links ablenkt. An Alkohol von 90 Proz. erfordert das Salz bei 15° 12 Tle. zur Lösung. An trockener Luft verwittert es oberflächlich; bei 100° verliert es seinen gesamten Gehalt an Kristallwasser; an feuchter Luft nimmt es jedoch langsam wieder Wasser auf. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung tritt keine Rotfärbung ein. Durch Einwirkung von Natriumamalgam wird das Natriumsalz der Hydrosantonsäure: $C^{15}H^{22}O^{4}$, gebildet.

Das santoninsaure Kalium bildet eine gummiartige, nicht kristallisierbare Masse. Eine Ammoniumverbindung ist nicht darstellbar.

Das santoninsaure Lithium: $C^{15}H^{19}LiO^{4}$, kann entsprechend der Natriumverbindung dargestellt werden. Es bildet farblose, leicht lösliche, spießige Kristalle.

Santoninsaures Calcium: $(C^{15}H^{19}O^{4})^{2}Ca$, bereitet durch Digerieren einer alkoholischen Santoninlösung mit Calciumhydroxyd bis zum Verschwinden der anfänglich eintretenden Rotfärbung und durch Verdunstenlassen der filtrierten Flüssigkeit bei 30°, bildet weiße, seidenglänzende, in Wasser und in Alkohol lösliche Kristalle.

In konzentrierten Auflösungen von Bleiacetat, Zinksulfat, Silbernitrat, von Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalzen erzeugt das santoninsaure Natrium weiße, schwer lösliche Niederschläge, mit Eisenoxydsalzlösungen einen isabellenfarbenen, mit Kupferoxydsalzen einen blauen, mit Uranoxydsalzen einen gelben und mit Chromoxydsalzen einen grünen Niederschlag. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol werden diese Präzipitate wieder in ihre Bestandteile zersetzt.

Artemisin: $C^{15}H^{18}O^{4}$, Oxysantonin, findet sich in den Mutterlaugen von der Santoninfabrikation (E. Merck). Von dem Santonin läßt es sich durch Überführung in die Chloroformverbindung: $C^{15}H^{18}O^{4}.CHCl^{3}$, welche sich aus der Lösung in Chloroform alsbald abscheidet, trennen. Das Chloroform-Artemisin zerfällt bei 80° wieder in seine Komponenten. Das Artemisin bildet farblose, säulenförmige, bei 202° schmelzende Kristalle, welche sich in 60 Tln. kochenden Wassers und in 3 Tln. siedenden absoluten Alkohols mit neutraler Reaktion lösen. Diese Lösungen sind linksdrehend. Im Sonnenlicht färbt sich das Artemisin langsam gelblich. In einer Mischung gleicher Volume Schwefelsäure und Wasser löst es sich ohne Färbung; auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchloridlösung und darauf folgendes Erwärmen nimmt die Mischung eine gelbbraune Farbe an. Erhitzt man 0,1 g Artemisin mit 1 g Soda und 4 ccm Wasser zum Kochen, so tritt eine carminrote Färbung auf, welche jedoch nach einer Minute vollständig wieder verschwindet. Auch von erwärmter alkoholischer Natronlösung wird es mit carminroter Farbe gelöst. Das Artemisin ist das Anhydrid (Lacton) der sehr unbeständigen Oxysantoninsäure: $C^{15}H^{20}O^{5}$, deren Salze beim Auflösen des Artemisins in ätzenden Alkalien gebildet werden (L. Mai). Das Artemisin trägt, ebenso wie das Santonin, den Charakter eines Ketons und liefert daher mit Hydroxylamin ein Oxim. Durch 6 stündiges Kochen mit der 5 fachen Menge konzentrierter Salzsäure geht das Artemisin in Artemisinsäure: $C^{15}H^{16}O^{3}$, über; glänzende, bei 135 bis 136° schmelzende Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert die Artemisinsäure Dimethylnaphtol (s. S. 1862) und Propionsäure (Bertolo).

Aloine.

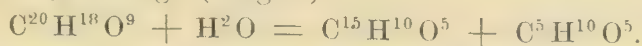
Als „Aloine“ bezeichnet man die kristallisierbaren, stark bitter schmeckenden, abführend wirkenden Stoffe, welche in den verschiedenen Aloesorten enthalten sind. Obschon die Aloine in ihren Eigenschaften mannigfache Übereinstimmung zeigen, so ist doch ihre Zusammensetzung, wenigstens zum Teil, eine verschiedene. Allerdings ist die Kenntnis dieser Verbindungen, trotz der zahlreichen darüber vorliegenden Untersuchungen, zurzeit noch eine lückenhafte, um so mehr als durch die neuesten Arbeiten von E. Léger der Nachweis erbracht ist, daß das bisher am eingehendsten studierte Barbaloin kein Bitterstoff im engeren Sinne ist, sondern zur Gruppe der Pentoside, einer den Glycosiden nahestehenden Verbindungsgruppe, gehört. Nach der Abstammung und nach dem chemischen Verhalten unterscheidet man bisher Barbaloin, das Aloin der Barbados Aloe, Socaloin, das Aloin der Sansibar- und Socotra-Aloe, Nataloin, das Aloin der Natal-Aloe und andere. Nach E. Léger sind jedoch das Socaloin, das

Curacaloin (aus *Aloe Curaçao*), das Capaloin (aus Cap-Aloe von *Aloe lucida*), das Jafaloin (aus Jafarabad-Aloe), das Ugandaaloin und das Ferox-Aloin (aus *Aloe ferox*) identisch mit dem Barbaloin (aus *Aloe Barbados*).

Barbaloin: nach E. Léger $C^{20}H^{18}O^{9} + xH^{2}O$. Zur Darstellung dieses Aloins löst man mehr oder minder zerkleinerte Barbados-Aloe in der 9- bis 10 fachen Menge kochenden, zuvor mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers, filtriert nach dem Erkalten die erzielte Lösung von dem ausgeschiedenen Harz ab, dampft dieselbe auf die doppelte Gewichtsmenge der angewendeten Aloe ein und stellt alsdann das Liquidum an einen kühlen Ort zur Kristallisation beiseite. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln, durch Absaugen und Waschen mit wenig verdünntem Alkohol von der Mutterlauge zu befreien und endlich durch Umkristallisation aus verdünntem, heißem Alkohol oder aus heißem Methylalkohol zu reinigen. Die Mutterlauge des Rohaloins liefert bei längerem Stehen eine zweite und etwas eingedampft auch noch eine dritte Kristallisation von Aloin. Ausbeute 10 bis 20 Proz.

Das Barbaloin scheidet sich aus alkoholischer Lösung in wohlausgebildeten gelben, geruchlosen Nadeln von intensiv bitterem Geschmack ab, welche sich in Wasser und Alkohol, besonders in der Wärme, ziemlich leicht lösen. In Äther sind sie schwer löslich. Das Barbaloin enthält, je nach dem zum Umkristallisieren verwendeten Lösungsmittel, wechselnde Mengen von Kristallwasser (5,6 bis 15 Proz.), welches es zum Teil schon bei längerem Stehen über Schwefelsäure, vollständig beim Trocknen bei 100° verliert. Das aus Methylalkohol kristallisierte Barbaloin enthält nach Léger 1 Mol. Kristallwasser. Wasserhaltig, erweicht es schon bei 70 bis 80°; wasserfrei, schmilzt es bei 146 bis 148°. Bei längerer Berührung mit der Luft und mit dem Licht nimmt es eine rote Farbe an. Durch 4 stündiges Erhitzen mit Schwefelsäure von 5 Proz. auf 130° wird das Barbaloin in Alonigrin: $C^{22}H^{18}O^{8}$ (?), verwandelt. Das gleiche ist der Fall beim Schmelzen mit Kalihydrat. Das Alonigrin ist ein schwarzes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlösliches Pulver. Kali- und Natronlauge, sowie Ammoniak lösen es mit braunschwarzer Farbe (Pedersen). Durch Einwirkung von Salpetersäure wird das Barbaloin in Chrysaminsäure (s. S. 1251) verwandelt. Neben Chrysaminsäure entstehen noch wechselnde Mengen von Aloetinsäure (s. S. 1247), Pikrinsäure, Oxalsäure und CO^{2}. Wird das Barbaloin mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert, so entstehen nach Tilden gelbe, sublimierbare Kristalle von Aloxanthin (Methyltetraoxyanthrachinon): $C^{14}H^{3}.CH^{3}(OH)^{4}O^{2}$, welche schwer in Wasser, leicht in Ätzalkalien (mit purpurroter Farbe), Alkohol und Eisessig löslich sind. Nach Österle geht das Barbaloin unter diesen Bedingungen in Alochrysin, ein Gemisch von Aloe-Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$ (s. S. 1255), und Rheïn: $C^{15}H^{8}O^{6}$ (s. dort), über.

Wird eine Lösung von 50 g Barbaloin in 1000 ccm Alkohol mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure 18 bis 24 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so scheidet sich bei längerem Stehen der filtrierten Lösung Aloe-Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$ (s. S. 1255), aus (Österle). Wird das Barbaloin mit diesem salzsäurehaltigen Alkohol 5 Monate lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so wird es in Aloe-Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, und Rechts-Arabinose: $C^{5}H^{10}O^{5}$ (Aloinose), zerlegt (Léger):



$$C^{20}H^{18}O^{9} + H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{5} + C^{5}H^{10}O^{5}.$$

Bringt man Barbaloin in wässeriger Lösung mit Bromwasser im Überschuß zusammen, so erhält man einen starken, gelben Niederschlag, welcher

nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen durch Umkristallisation aus Alkohol leicht in gelbe Kristallnadeln verwandelt werden kann. Dieselben bestehen im wesentlichen aus Tetrabromaloin: $C^{20}H^{14}Br^{4}O^{9}$. Durch Einwirkung von Chlor scheint ein Tetrachloraloin: $C^{20}H^{14}Cl^{4}O^{9}$, gebildet zu werden. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Barbaloin eine geringe Menge von Methylanthracen: $C^{14}H^{9}.CH^{3}$ (s. S. 1252) — E. Schmidt —. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart von wenig Acetylchlorid, wird das Barbaloin in Octoacetyl-Barbaloin: $C^{20}H^{10}(C^{2}H^{3}O)^{8}O^{9}$, und Tetraacetyl-Barbaloin: $C^{20}H^{14}(C^{2}H^{3}O)^{4}O^{9}$, verwandelt. Ersteres bildet weiße, harte, säulenförmige, bei 140,5° schmelzende Kristalle, letzteres gelbe, weiche, bei 92° schmelzende Nadeln (Groenewold).

Das Barbaloin findet als Abführmittel arzneiliche Anwendung.

Isobarbaloin: $C^{20}H^{18}O^{9} + 4H^{2}O$, kommt nach Léger zu 0,5 Proz. in der Barbados-Aloe, sowie auch in anderen Aloesorten vor. Es bleibt bei dem Umkristallisieren des Barbaloins aus Methylalkohol in den Mutterlaugen. Aus letzteren kristallisiert es mit 4 Mol. $H^{2}O$. Gelbe, mikroskopische Blättchen oder gelbe Nadeln (aus Wasser). Unterscheidet sich von dem Barbaloin durch das Eintreten der Klungeschen Reaktion (s. unten). Auch das Isobarbaloin liefert bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure Rechts-Arabinose: $C^{5}H^{10}O^{5}$.

Das **Socaloin:** nach Flückiger und nach Pedersen $C^{34}H^{38}O^{15} + 5H^{2}O$, nach Tilden $C^{16}H^{18}O^{7}$, nach Sommaruga und Egger $C^{15}H^{16}O^{7}$, ist nach Léger identisch mit dem Barbaloin. Dasselbe wird am geeignetsten aus der Sansibar-Aloe dargestellt, indem man dieselbe wiederholt mit kaltem Alkohol von 0,960 spez. Gew. zerreibt und die Masse auspreßt. Durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol derselben Konzentration kann der verbleibende Rückstand leicht in Kristalle verwandelt werden. Das Socaloin bildet kleine Prismen, die sich bei 15,5° in 90 Tln. Wasser, 9 Tln. Essigäther und 380 Tln. Äther lösen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert es Chrysaminsäure, bei der Oxydation mit Chromsäure Aloxanthin.

Nataloin: nach Tilden $C^{25}H^{28}O^{11}$, nach Sommaruga und Egger, sowie nach Tschirch $C^{16}H^{18}O^{7}$, nach E. Groenewold $C^{23}H^{23}O^{9}.OCH^{3} + H^{2}O$, nach Léger $C^{23}H^{26}O^{10}$, wird nach Flückiger aus Natal-Aloe gewonnen, indem man dieselbe mit Alkohol von 0,820 spez. Gew., der auf 48° erwärmt ist, zerreibt, den nach dem Erkalten verbleibenden Rückstand mit wenig kaltem Alkohol wäscht und ihn endlich aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das Nataloin kann auch durch Extraktion der fein gepulverten Natal-Aloe mit der 6 fachen Menge kochenden Wassers und Umkristallisieren des verbleibenden Rückstandes aus heißem Alkohol gewonnen werden. Léger extrahiert die gepulverte Natal-Aloe mit Aceton und kristallisiert das Ungelöste aus siedendem Methylalkohol um. Ausbeute 14 Proz. Es bildet blaßgelbe Kristalle, die unter dem Mikroskop als rechtwinklige Tafeln erscheinen. Es löst sich in 60 Tln. Alkohol von 0,820 spez. Gew., 230 Tln. absoluten Alkohols, 50 Tln. Essigäther und 1236 Tln. Äther. In Natronlauge ist das Nataloin leicht löslich; durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. In Wasser ist es fast unlöslich. Es schmilzt bei 203°. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid, bei Gegenwart einer Spur Schwefelsäure, geht das Nataloin in Acetyl-Nataloin über, welches farblose, bei 250 bis 255° schmelzende Kristalle bildet. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird $CH^{3}J$ abgespalten. Das Nataloin ist weit beständiger als das Barbaloin. Bei der Oxydation liefert es weder Chrysaminsäure noch Aloxanthin, sondern nur Oxalsäure und Pikrinsäure. Das Nataloin liefert die

Klungesche und die Bornträgersche Aloinreaktion (s. S. 1452 und 1454) nicht. Dagegen wird die Lösung des Nataloins und Homonataloins in konzentrierter Schwefelsäure auf Zusatz eines Körnchens MnO^2 oder $K^2Cr^2O^7$ schön grün, die alkalische Lösung durch Ammoniumpersulfat violett gefärbt: Unterschied vom Barbaloin (Léger).

Nach Léger ist das Nataloin der Methyläther des Homonataloins: $C^{22}H^{23}O^9.OH$, welches ebenfalls in der Natal-Aloe vorkommen und aus Methylalkohol in gelben Blättchen kristallisieren soll.

Sicaloin: $C^{15}H^{20}O^7 + 1\frac{1}{2}H^2O$, ist zu 85,5 Proz. in der sizilianischen Aloe, von *Aloe vulgaris Lam.*, enthalten. Dasselbe bildet, abweichend von den übrigen bisher bekannten Aloinen, weiße, prismatische Kristalle, die ohne Färbung in Wasser und Alkohol löslich sind. In Ammoniak und in Natronlauge löst es sich mit blaßgelber, in Schwefelsäure und Salpetersäure mit rötlicher Farbe. Dasselbe enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^3$. Das Sicaloin liefert die Bornträgersche Reaktion (s. S. 1454) nicht (Condo-Vissicchio).

Die alkoholische Lösung der meisten Aloine wird durch Eisenchlorid schmutzig braungrün gefärbt; Ammoniak färbt die alkoholische Lösung des Nataloins carminrot, die des Socaloins und Barbaloins braunrot. Löst man wenig Nataloin in konzentrierter Schwefelsäure und führt einen mit rauchender Salpetersäure befeuchteten Glasstab darüber, so färbt sich die Lösung blau; Barbaloin und Socaloin verändern sich bei der gleichen Behandlung wenig (Histed-Flückiger).

Über die Klungesche Aloe- bzw. Aloinreaktion, welche nach Léger nicht das reine Barbaloin, sondern nur das demselben beigemengte Isobarbaloin liefert, s. S. 1452.

Dampft man eine Spur Barbados-, Socotra-, Curaçao- oder Cap-Aloin (0,0005 g nach Dieterich) mit vier Tropfen rauchender Salpetersäure im Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit einem Tropfen Alkohol auf, so nimmt die hierdurch erzielte rote Lösung auf Zusatz von wenig alkoholischer Cyankaliumlösung Rosafärbung an. Letztere Färbung tritt noch schöner auf, wenn man an Stelle von rauchender Salpetersäure Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 anwendet. Goldchlorid färbt das mit einem Tropfen Wasser gelöste Aloin himbeerrot und später violett (noch 0,00006 g nach Dieterich). Socotra- und Cap-Aloe geben diese Reaktion besonders schön, weniger deutlich Barbados-, Curaçao- und Natal-Aloe. Bromwasser erzeugt in der wässerigen Lösung der verschiedenen Aloine gelbe Fällungen.

Alle Aloesorten, bzw. Aloine liefern nach Hirschsohn folgende Reaktion: 10 ccm Aloelösung (1 : 1000), versetzt mit einem Tropfen Kupfersulfatlösung (1 : 10) und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung (2 Proz.), geben beim Aufkochen eine intensiv himbeerrote Färbung. Die Gegenwart von Alkohol, Mineralsäuren und Alkalien verhindert bisweilen diese Reaktion.

Aloinformol: $CH^2{=}C^{20}H^{16}O^9$ (?), Formaloin, wird nach E. Merck durch Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. Barbaloin in 2 Tln. Wasser mit 1 Tl. Formaldehydlösung von 40 Proz. und 1 Tl. konzentrierter Schwefelsäure erhalten. Gelbes, amorphes, sehr voluminöses, geschmackloses Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol fast unlöslich ist.

Kusso-, Kamala-, Filix- und Pannabestandteile.

Die als Bandwurmmittel verwendeten Drogen: Kussoblüten, Kamala, Filix- und Pannawurzel, stehen bezüglich ihrer wirksamen Bestand-

teile insofern in einem genetischen Zusammenhange, als dieselben nach der Natur ihrer Spaltungsprodukte als Phloroglucinderivate anzusehen sind.

Kussobestandteile. Als **Kosin:** $C^{23}H^{30}O^{7}$ [1]) (Koseïn, Kousseïn, Kussin, Taeniin) wird ein aus den Kussoblüten, den nach der Blütezeit gesammelten weiblichen Blüten der *Hagenia abyssinica*, eines der Familie der Rosaceen angehörenden Baumes, isolierter Bitterstoff bezeichnet. Das Kosin scheint jedoch nicht in den Kussoblüten zu präexistieren, sondern nur ein Zersetzungsprodukt des stark toxisch wirkenden Kosotoxins: $C^{26}H^{34}O^{10}$ (s. unten), zu sein. Zur Darstellung des Kosins werden die mit Kalkmilch oder mit Magnesiamilch eingetrockneten zerkleinerten Kussoblüten wiederholt mit heißem Alkohol extrahiert, die filtrierten Auszüge miteinander gemischt, durch Destillation von Alkohol befreit und aus der zurückbleibenden Flüssigkeit nach abermaliger Filtration das Kosin durch Übersättigen mit Essigsäure abgeschieden. Das auf diese Weise dargestellte Präparat, welches nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen unter dem Namen Bedallsches Koussin oder als *Kosinum amorphum* als Bandwurmmittel in den Handel gebracht wird, ist ein grauweißes, unter dem Mikroskop betrachtet, kristallinisches Pulver von starkem, eigentümlichem Geruch der Kussoblüten und von sehr bitterem, kratzendem, lange anhaltendem Geschmack. Dasselbe zeigt saure Reaktion und besitzt in hohem Maße die wurmtreibende Wirkung der Kussoblüten. In kaltem und warmem Wasser ist es nur wenig löslich; in letzterem ballt es sich harzartig zusammen. Von Alkohol, Äther und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst, weniger von Petroleumäther. Das Bedallsche Koussin ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemenge des eigentlichen, kristallisierbaren Kosins: $C^{23}H^{30}O^{7}$, mit harzartigen Substanzen und anorganischen Verbindungen (1 bis 1,5 Proz. Asche liefernd). Bei langsamer Abkühlung heiß gesättigter Lösungen des amorphen Kosins in Alkohol von 95 bis 96 Proz. oder in Eisessig scheidet sich die reine Verbindung in Kristallen aus, welche durch Umkristallisation aus den gleichen Lösungsmitteln leicht zu reinigen sind.

Das Kosin resultiert hierbei zunächst in schwefelgelben, geruch- und geschmacklosen, bei 148° schmelzenden, nadelförmigen Kristallen von neutraler Reaktion. Dieses Kosin vom Schmelzp. 148° ist jedoch noch keine einheitliche Verbindung, da sich dasselbe auf wiederholtes Umkristallisieren aus siedendem absoluten Alkohol in α- und β-Kosin, denen beiden die Formel $C^{23}H^{30}O^{7}$ zukommt, zerlegen läßt (Daccomo und Malagnini, Lobeck). α- und β-Kosin sind physiologisch unwirksam.

Das α-**Kosin:** $C^{23}H^{30}O^{7}$; bildet lange, citronengelbe, bei 160° schmelzende Nadeln. In Wasser, selbst in heißem, ist es nahezu unlöslich, dagegen wird es reichlich aufgenommen von Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, weniger reichlich von kaltem Alkohol und von Eisessig. In siedendem Alkohol ist es schwerer löslich als das β-Kosin. Von Kalilauge wird es leicht gelöst. Die Lösungen des α-Kosins zeigen kein Rotationsvermögen. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das α-Kosin bei 15° mit gelblicher Farbe ohne Zersetzung auf (1 : 2) und kristallisiert beim Abkühlen der Lösung in wohlausgebildeten Nadeln wieder aus. Bei längerem Stehen nimmt die Lösung zunächst eine tiefgelbe, dann bräunliche und endlich schön scharlachrote Farbe an. Letztere Färbung tritt sogleich auf,

---

[1]) Nach M. Leichsenring und A. Lobeck; $C^{31}H^{38}O^{10}$ nach Flückiger und Buri; $C^{22}H^{30}O^{7}$ oder $C^{22}H^{32}O^{7}$ nach Kondakow und Schatz.

wenn man jene Lösung gelinde erwärmt; in diesem Fall macht sich gleichzeitig ein Geruch nach Isobuttersäure bemerkbar. Letztere Säure tritt in einer Menge von 34,5 Proz. auf, wenn das Kosin mit Schwefelsäure von 15 Proz. 6 bis 10 Stunden lang auf 150 bis 170° erhitzt wird. Wird das α-Kosin 10 Minuten lang mit der 10fachen Menge reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt, so wird neben Isobuttersäure Methylphloroglucinmethyläther: $C^6H^2(CH^3)(OH)^2O.CH^3 + H^2O$, in beträchtlicher Menge gebildet, lufttrocken bei 81°, wasserfrei bei 118° schmelzend (Lobeck). Letztere Verbindung entsteht in geringer Menge auch bei längerem Kochen von α-Kosin mit Zinkstaub und Natronlauge. Die kalt gesättigte alkoholische Lösung des Kosins wird durch alkoholische Eisenchloridlösung zunächst wenig verändert, nach kurzer Zeit jedoch bleibend rot gefärbt. Die gleiche Färbung tritt ein, wenn die Lösung des Kosins in verdünnten wässerigen, ätzenden oder kohlensauren Alkalien längere Zeit sich selbst überlassen oder gelinde erwärmt wird.

Das α-Kosin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und drei Hydroxylgruppen: OH. Durch Benzoylchlorid wird es in Tribenzoylkosin: $C^{23}H^{27}(C^7H^5O)^3O^7$, verwandelt; kleine, bei 174 bis 175° schmelzende Prismen. Die Lösung des α-Kosins in absolutem Äther entwickelt auf Zusatz von Natrium Wasserstoff.

Das β-**Kosin:** $C^{23}H^{30}O^7$, welches leichter löslich ist als das α-Kosin, kristallisiert in intensiv gelb gefärbten, bei 120° schmelzenden Prismen. Dasselbe enthält ebenfalls zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$, und verhält sich gegen Reagenzien im allgemeinen wie das α-Kosin. Das β-Kosin wird nur in geringer Menge aus den Kussoblüten erhalten.

Protokosin: $C^{29}H^{38}O^9$. Zur Darstellung dieser physiologisch ebenfalls unwirksamen Verbindung wird das ätherische Extrakt der Kussoblüten, welches etwa 25 Proz. beträgt, mit siedendem Petroleumäther am Rückflußkühler erschöpft, die Lösungen werden hierauf durch Destillation von Petroleumäther befreit, die restierenden Massen wieder in Äther gelöst und diese Flüssigkeiten mit wässeriger Sodalösung von 25 Proz. wiederholt ausgeschüttelt. Diese Sodaauszüge sind alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zu übersättigen, mit Äther auszuschütteln, die von Äther befreiten Extrakte in wenig absolutem Alkohol zu lösen und im Vakuum der Kristallisation zu überlassen. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol zu reinigen. Das Protokosin bildet weiße, seidenglänzende, bei 176° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Chloroform sind. In seinem Verhalten zeigt das Protokosin große Ähnlichkeit mit dem Kosin (Leichsenring). Das Protokosin enthält zwei Methoxylgruppen: $O CH^3$.

R. Boehm und A. Lobeck isolierten aus ätherischem Kussoextrakt auch eine geringe Menge eines Anhydroprotokosins: $C^{58}H^{74}O^{17}$, vom Schmelzp. 182°, welches beim Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol in Protokosin überging. Die alkoholische Lösung des Anhydroprotokosins färbt sich durch Eisenchlorid schwarzbraun.

Kosotoxin: $C^{26}H^{34}O^{10}$, ist der physiologisch wirksame Bestandteil der Kussoblüten. Zu dessen Gewinnung werden die Mutterlaugen des Protokosins mit kalter 10proz. Sodalösung aufgenommen, die erzielte Lösung wird alsdann rasch filtriert, mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt und mit Essigsäure angesäuert. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen und durch Wiederholung obiger Operationen weiter

gereinigt. Das Kosotoxin bildet nach dem Trocknen im Vakuum ein gelblich gefärbtes, amorphes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Es schmilzt bei 80° (nach Lobeck bei 62°). In seinen Reaktionen zeigt es Ähnlichkeit mit dem Kosin, jedoch wirkt es reduzierend auf alkalische Kupferlösung und auf ammoniakalische Silbernitratlösung ein. Wird es 20 Minuten lang mit der 20fachen Menge 5proz. Barythydratlösung gekocht, so geht es in α-Kosin über. Letzteres kann der alkalischen Lösung, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, durch Äther entzogen werden (Leichsenring). Nach Kondakow und Schatz kommt dem Kosotoxin die Formel $C^{25}H^{32}O^{9}$ zu.

Das Kosotoxin enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^{3}$. Bei längerem Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge liefert es, neben Buttersäure, α-Kosin und etwas Aceton, Trimethylphloroglucin: $C^{6}(CH^{3})^{3}(OH)^{3}$, und Dimethylphloroglucin: $C^{6}H(CH^{3})^{2}(OH)^{3}$. In reiner Schwefelsäure löst sich das Kosotoxin beim Erwärmen mit dunkelroter Farbe, unter Bildung von Buttersäure, Trimethylphloroglucin und Methylphloroglucinmethyläther (s. oben).

Kosidin: $C^{31}H^{46}O^{11}$, ist von Lobeck aus den Mutterlaugen des Protokosins gewonnen worden. Dasselbe besitzt eine schwache, dem Kosotoxin ähnliche Wirkung. Es kristallisiert in kleinen, viereckigen, fast farblosen, bei 178° schmelzenden Täfelchen, die leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol, sowie in heißem Alkohol und in Ätzalkalien sind. Das Kosidin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$.

Aus einem käuflichen ätherischen Kussoextrakt isolierte Lobeck ferner eine Verbindung $(C^{19}H^{22}O^{10})^{n}$. Gelblichweißes, kristallinisches Pulver, unlöslich in kaltem Alkohol, Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in heißem Alkohol. Von ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird diese Verbindung leicht mit rotbrauner Farbe gelöst.

Kamalabestandteile. A. G. Perkin konnte der Kamala, den von den Früchten der *Rottlera tinctoria* s. *Mallotus philippinensis* abgeriebenen roten Drüsen, durch Alkohol sechs Substanzen entziehen: Rottlerin, Isorottlerin, Wachs, ein Harz von hohem und ein Harz von niedrigem Schmelzpunkt, sowie einen gelben, kristallisierbaren Farbstoff. Außerdem ist in der Kamala noch eine geringe Menge ätherisches Öl und ein reduzierend wirkender Zucker enthalten. Von obigen sechs Substanzen soll das Isorottlerin und das höher schmelzende Harz in Schwefelkohlenstoff nicht löslich sein, während die übrigen sich darin lösen. Nach F. Herrmann ist das Isorottlerin jedoch identisch mit Rottlerin.

Rottlerin: $C^{33}H^{30}O^{9}$, Mallotoxin, der Hauptbestandteil der Kamala (10 bis 12 Proz.), wird erhalten, indem man die mit Petroleumäther entfettete Droge wiederholt mit Benzol auskocht, diese Auszüge durch Destillation einengt und die genügend konzentrierte Lösung dann der Kristallisation überläßt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind hierauf durch Umkristallisieren aus siedendem Benzol oder Toluol zu reinigen.

Das Rottlerin kristallisiert in lachsfarbenen, bei 200° schmelzenden Tafeln oder Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther, Chloroform und in Alkalien sind. Durch Kaliumpermanganat wird es zu Oxalsäure und Benzoesäure oxydiert. Bei der Behandlung mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 entstehen Oxalsäure, o- und p-Nitrozimtsäure (s. S. 1212) und p-Nitrobenzoesäure (s. S. 1148). Gegen Basen verhält sich das Rottlerin wie eine schwache einbasische Säure. Bei der Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung liefert

das Rottlerin Zimtsäure und Benzoesäure, beim Kochen mit Barytwasser Methylphloroglucin (s. S. 1121) und Pseudorottlerin: $C^{33}H^{30}O^{9}$, vom Schmelzp. 235°.

Wird Rottlerin mit Natronlauge und Zinkstaub 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, so wird Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphloroglucin (s. S. 1121), Hydrozimtsäure (s. S. 1162), Essigsäure und eine bei 185° schmelzende Säure: $C^{17}H^{16}O^{4}$, gebildet (A. G. Perkin, H. Telle, F. Herrmann).

Der gelbe Farbstoff der Kamala bildet gelbe, bei 192 bis 193° schmelzende Nadeln. Das Harz von niedrigerem Schmelzpunkt: $C^{12}H^{12}O^{3}$, welches schon unter 100° schmilzt, ist dunkelrot gefärbt. Es ist dem Rottlerin sehr ähnlich in seinem Verhalten. Das Harz von höherem Schmelzpunkt besitzt eine gelbe Farbe (A. G. Perkin).

Als Kamalin kommt im Handel eine rotgelbe, kristallinische Masse vor, welche aus der durch Petroleumäther entfetteten Kamala durch Extraktion mit Äther und Umkristallisieren des nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibenden Extrakts erhalten werden soll. Dieses Kamalin besteht im wesentlichen aus unreinem Rottlerin.

Filixstoffe. Das Rhizom von *Aspidium filix mas* und das daraus dargestellte ätherische Extrakt enthält neben ätherischem Öl (s. S. 1481) und fettem Öl (nach J. Katz im wesentlichen aus Ölsäureglycerid, gemischt mit wenig Palmitinsäure- und Cerotinsäure-Glycerid bestehend) Filicin, Flavaspidsäure, Albaspidin, Aspidinol, Phloraspin (Flavaspidinin), amorphe Säure (Filmaron) und Filixnigrine. Das Vorkommen von Aspidin in dem Filixextrakt des Handels ist nach A. Hausmann nur darauf zurückzuführen, daß dasselbe bisweilen zum Teil aus dem Rhizom von *Aspidium spinulosum* dargestellt wird. Gute Filixextrakte enthalten nach F. Kraft durchschnittlich 3,5 Proz. Filicin, 2,5 Proz. Flavaspidsäure, 0,05 Proz. Albaspidin, 0,1 Proz. Aspidinol, 0,01 Proz. Flavaspidinin, 5 Proz. Filmaron und 6 Proz. Filixnigrine.

Filicin, Filixsäure, *Acidum filicicum*, findet sich je nach Standort und Jahreszeit in wechselnden Mengen in dem Rhizom von *Aspidium filix mas*, von *Athyrium filix femina* (Hausmann) und von *Aspidium rigidum* (Bowman). Das Filicin scheidet sich bei der Aufbewahrung des ätherischen Extraktes von *Aspidium filix mas* allmählich kristallinisch ab. Zur Reindarstellung wäscht man diesen körnigen Absatz mit Äther-Alkohol und kristallisiert dann das Ungelöste aus heißem Essigäther oder aus siedendem Methylalkohol um (siehe auch Bestimmung des Filicins).

Dem Filicin kommt nach R. Böhm die Formel $C^{35}H^{38}O^{12}$, nach Luck $C^{26}H^{30}O^{9}$, nach Grabowski $C^{6}H^{3}(OH)(O.C^{4}H^{7}O)^{2}$, Dibutyrylphloroglucin, nach Daccomo $C^{14}H^{16}O^{5}$ zu. Nach Poulson entspricht das Filicin im kristallisierten Zustande der Formel $C^{36}H^{40}O^{12}$; das kristallisierte Filicin ist jedoch physiologisch unwirksam. Löst man aber dieses Filicin in verdünnter Natronlauge und gießt diese Lösung in überschüssige Salzsäure, so scheidet sich nach Poulson amorphe, physiologisch wirksame Filixsäure: $C^{36}H^{42}O^{13}$, ab, welche nach dem Auswaschen und Trocknen bei 125° schmilzt. Durch Kochen mit Äther geht letztere Verbindung wieder in ihr kristallisierbares Anhydrid, das Filicin, über. M. Gallas stellt diese Angaben Poulsons in Abrede; er erteilt dem amorphen und dem kristallisierten Filicin die Formel $C^{18}H^{22}O^{6}$. Das reine Filicin bildet kleine, blaßgelbe, rhombische Täfelchen, die bei 184,5° schmelzen. Dasselbe ist in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol unlöslich; in Äther ist es schwer löslich. An siedendem Essigäther erfordert es 7 bis 8 Tle. zur Lösung. Durch schmelzendes Kalihydrat

wird es in Phloroglucin und Isobuttersäure gespalten. Beim achtstündigen Erhitzen von 1 Tl. Filicin mit 2 Tln. Zinkstaub und 5 Tln. Natronlauge von 15 Proz. wird neben Buttersäure, Phloroglucin, Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Phloroglucin (s. S. 1121) Filicinsäure: $C^8H^{10}O^3$, gebildet (R. Böhm). Letztere scheidet sich aus dem Filtrat auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure kristallinisch aus. Die Filicinsäure kristallisiert in kleinen, farblosen Würfeln oder Oktaedern, die bei 213 bis 215° schmelzen. Sie löst sich in 70 Tln. kochenden Wassers und in 10 Tln. siedenden Alkohols. In Äther ist sie wenig löslich. Eisenchlorid färbt die wässerige und alkoholische Lösung der Filicinsäure intensiv rot. Kaliumpermanganat oxydiert die Filicinsäure (wässerige Lösung des Kaliumsalzes) zu Essigsäure, Isobuttersäure und Dimethylmalonsäure: $(CH^3)^2C(CO.OH)^2$.

Als Zwischenprodukt wird bei der Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge auf Filicin Butyrylfilicinsäure: $C^8H^9(C^4H^7O)O^3 + H^2O$, gebildet. Diese Verbindung kristallisiert in rhombischen Täfelchen, die lufttrocken bei 65 bis 67°, wasserfrei bei 95 bis 97° schmelzen. Bei längerer Einwirkung von Zinkstaub und Natronlauge wird die Butyrylfilicinsäure in Filicinsäure und Normal-Buttersäure gespalten. Bei dreitägigem Kochen mit absolutem Alkohol liefert das Filicin, neben anderen Zersetzungsprodukten, Albaspidin (s. unten), R. Böhm.

Flavaspidsäure: $C^{23}H^{28}O^8$, findet sich in den Mutterlaugen von der Reindarstellung des Filicins. Sie kristallisiert aus Methylalkohol in langen, gelben Tafeln oder Prismen. Die Flavaspidsäure tritt in zwei, durch den Schmelzpunkt unterschiedenen Formen auf, die durch Schmelzen und Umkristallisieren aus Benzol oder Eisessig ineinander übergeführt werden können. α-Flavaspidsäure schmilzt bei 92° und verwandelt sich hierbei in die bei 156° schmelzende β-Flavaspidsäure. Letztere Verbindung geht beim Umkristallisieren aus Alkohol wieder in die α-Flavaspidsäure über. Beim Erhitzen mit Zinkstaub und Natronlauge geht die Flavaspidsäure in Filicinsäure, Butyrylfilicinsäure, Buttersäure, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylphloroglucin über. Flavaspidsäure ist auch in dem Rhizom von *Athyrium filix femina* und *Aspidium spinulosum* enthalten (Böhm, Hausmann).

Albaspidin: $C^{25}H^{32}O^8$, kommt in dem Rhizom von *Aspidium filix mas* nur in sehr kleiner Menge vor; das Rhizom von *Aspidium spinulosum* enthält etwas mehr davon. Es bildet feine, farblose, bei 148 bis 149° schmelzende, glänzende Nadeln, die ziemlich leicht in Äther und Benzol, schwerer in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelrot gefärbt. Reine Schwefelsäure löst das Albaspidin mit gelber Farbe, die bei vorsichtigem Erwärmen, unter Entwickelung von Buttersäuregeruch, in Rot übergeht. Albaspidin tritt mit 2 Mol. Phenylhydrazin in Reaktion, unter Bildung eines farblosen, bei 242° schmelzenden Diphenylhydrazons. Beim Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge liefert das Albaspidin Buttersäure und Filicinsäure (s. oben). Künstlich wird das Albaspidin erhalten bei anhaltendem Kochen von Filixsäure mit Alkohol (s. oben), sowie bei der Einwirkung von Formaldehyd auf eine alkalische Lösung der Butyrylfilicinsäure (s. oben) und Ansäuern des Reaktionsproduktes (Böhm).

Aspidinol: $C^{12}H^{16}O^4$, kristallisiert aus heißem Wasser in feinen, gelblichweißen, bei 156 bis 161° schmelzenden Nadeln, die in Benzol und Petroleumäther schwer, in sonstigen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grün. Beim Erwärmen mit reiner Schwefelsäure liefert das Aspidinol Buttersäure und Methylphloroglucin. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge wird es in Buttersäure und Methyl-

phloroglucinmethyläther (s. S. 1121) gespalten. Benzoylchlorid bildet in alkalischer Lösung ein in farblosen, bei 108 bis 109° schmelzenden Prismen kristallisierendes Dibenzoylaspidinol: $C^{12}H^{14}(C^7H^5O)^2O^4$ (Böhm).

Phloraspin: $C^{23}H^{28}O^8$, ist anscheinend identisch mit dem von Kraft aus dem Filixextrakt isolierten Flavaspidinin. Dasselbe bildet blaßgelb gefärbte, bei 211° schmelzende, nadelförmige Kristalle, die fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, etwas leichter löslich in Chloroform, Aceton und siedendem absoluten Alkohol sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung rotbraun. In seinem Verhalten steht es der Filixsäure und der Flavaspidsäure nahe (Böhm).

Filmaron: $C^{47}H^{52}O^{16}$, soll nach F. Kraft der anthelmintisch wirkende Bestandteil des Filixextraktes sein. Dasselbe bildet ein strohgelbes, amorphes, bei etwa 60° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Petroleumäther, sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton und Schwefelkohlenstoff ist. Über die Darstellungsweise des den Charakter einer Säure tragenden Filmarons ist nichts Näheres bekannt. Die alkoholische Lösung desselben zeigt schwach saure Reaktion; Eisenchlorid ruft in derselben eine rotbraune Fällung hervor. In Acetonlösung erleidet das Filmaron allmählich eine Zersetzung in Filixsäure (s. oben) und Filixnigrine. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub liefert das Filmaron Normal-Buttersäure, Butyrylfilicinsäure, Phloroglucin, Methyl-, Dimethyl- und Trimethyl-Phloroglucin, sowie Methylphloroglucin-Methyläther.

Filixnigrine nennt Kraft amorphe, schwarzbraun gefärbte, physiologisch unwirksame Stoffe, welche als Zersetzungsprodukte der sonstigen Filixbestandteile in dem Filixrhizom vorkommen bzw. bei der Verarbeitung desselben gebildet werden. Die Filixnigrine sind unlöslich in Petroleumäther.

Aspidin: $C^{25}H^{32}O^8$, findet sich in dem Rhizom von *Aspidium spinulosum*. Es kristallisiert aus heißem Alkohol oder Aceton in gelben, schief abgeschnittenen, oft zu Kugeln vereinigten Prismen, welche bei 124° schmelzen. Beim Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub liefert das Aspidin Buttersäure, Filicinsäure, Methylfilicinsäure (Schmelzp. 178 bis 180°), Methylphloroglucinmethyläther und Pseudoaspidin. Das Pseudoaspidin: $C^{25}H^{32}O^8$, kristallisiert aus heißem absoluten Alkohol in glänzenden, hellgelben Prismen, die schwerer löslich sind als die Kristalle des Aspidins. Dasselbe zeigt einen doppelten Schmelzp.: 144° und 158 bis 159° (Böhm).

Den vorstehenden Verbindungen stehen jedenfalls die von Poulson aus *Aspidium spinulosum* isolierten Stoffe: Polystichin, Polystichalbin, Polystichinin, Polystichocitrin und Polystichoflavin, nahe oder sind vielfach sogar damit identisch.

Über die Filixgerbsäure s. S. 1480.

Bestimmung des Filicins im *Extractum filicis* (G. Fromme). 5 g des gut durchgemischten Extrakts, 30 g Äther und 100 g Barythydratlösung (von 2 Proz.) werden in einem Scheidetrichter fünf Minuten lang anhaltend geschüttelt und die Mischung hierauf der Ruhe überlassen. Nach dem Absetzen werden sofort 86 g der klaren, unteren, wässerigen Lösung (= 4 g Extrakt), in ein Arzneiglas abgewogen, mit 2 g Salzsäure von 25 Proz. übersättigt und nacheinander mit 25, 15, 10 und 10 ccm Äther ausgeschüttelt. Die klaren Ätherauszüge sind je durch ein kleines Filter in ein gewogenes Kölbchen zu filtrieren und ist der Äther dann abzudestillieren. Der zunächst bei 40 und dann bei 80° getrocknete und hierauf gewogene Rückstand entspricht der Menge Rohfilicin in 4 g Extrakt.

Der Gehalt an Rohfilicin beträgt (nach obiger Methode bestimmt) in gutem *Extractum filicis* etwa 25 Proz.

Zum Nachweis von Aspidin (*Aspidium spinulosum*) im *Extractum filicis* verreibt man 10 g oder mehr davon mit der 2- bis 4fachen Menge *Magnesia usta* zu einem homogenen Pulver, schüttelt dieses mit der 100fachen Menge Wasser an, läßt unter zeitweiligem Umrühren 1 bis $1^1/_2$ Tag stehen und filtriert alsdann. Das Filtrat wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, der ausgeschiedene Niederschlag gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Dieses Rohfilicin wird alsdann mit so viel absolutem Äther übergossen, als eben zur Lösung nötig ist, und letztere verschlossen beiseite gestellt. Bei Anwesenheit von Aspidin erstarrt die ganze Lösung nach wenigen Stunden zu einem kristallinischen Brei, in welchem man unter dem Mikroskop leicht die nadelförmigen Kristalle des Aspidins erkennen kann. Bei Abwesenheit von Aspidin bleibt die Lösung auch nach langem Stehen dickflüssig und scheiden sich nur ausnahmsweise krümelige Bestandteile aus (A. Hausmann).

Pannastoffe. Aus dem Rhizom des südafrikanischen Farnkrautes *Aspidium athamanthicum*, welches bisweilen als Bandwurmmittel angewendet wird, sind isoliert Pannasäure, Flavopannin und Albopannin.

Die **Pannasäure:** $C^{11}H^{14}O^4$, Pannol, kommt in dem *Aspidium athamanthicum* in einer physiologisch unwirksamen und in einer physiologisch wirksamen Form vor. Zur Darstellung dieser beiden Verbindungen schüttelt man das ätherische Extrakt der Pannawurzel, nachdem es mit Äther bis zur dünnflüssigen Konsistenz versetzt ist, mit wässeriger, 6- bis 10proz. Natriumcarbonatlösung, trennt letztere von der ätherischen Schicht und schüttelt sie noch wiederholt mit Äther aus. Beim Verdunsten der Ätherlösungen scheidet sich kristallinische, physiologisch unwirksame Pannasäure ab, die durch Abpressen und Umkristallisieren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Die von unwirksamer Pannasäure befreite Sodalösung wird hierauf, zur Gewinnung der wirksamen Pannasäure, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und diese Mischung alsdann mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibt eine rotbraune, im Exsikkator allmählich kristallinisch werdende Masse, welche durch Waschen mit wenig absolutem Alkohol und Umkristallisieren des hierbei Ungelösten aus heißem Alkohol gereinigt werden kann. Die „wirksame" Pannasäure bildet fast farblose, bei 136 bis 137° schmelzende Kristalle, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther sind. Auch in Petroleumäther und in Benzol ist sie löslich. Die „unwirksame" Pannasäure kristallisiert in dünnen, glänzenden, blaßgelben, bei 192° schmelzenden Prismen, die in kaltem Wasser unlöslich, leicht löslich in heißem Alkohol und in Äther sind. Sie enthält eine $O.CH^3$-Gruppe. Die wirksame und die unwirksame Pannasäure scheinen gleiche Zusammensetzung zu haben. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung der wirksamen Pannasäure rotbraun, die der unwirksamen schwarzgrün. Beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure entwickeln beide Pannasäuren den Geruch nach Iso-Buttersäure (R. Böhm, Kürsten).

Flavopannin: $C^{20}H^{23}O^6(O.CH^3)$, und **Albopannin:** $C^{21}H^{24}O^7$, werden durch fraktionierte Kristallisation aus Aceton, in dem Flavopannin schwer, Albopannin leichter löslich ist, getrennt. Das Flavopannin bildet citronengelbe, bei 151° schmelzende Prismen, die leicht löslich in Äther, Benzol und Essigäther sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit intensiv gelber Farbe, die beim Erwärmen in Scharlachrot übergeht; gleichzeitig tritt

Buttersäuregeruch auf. Das Albopannin kristallisiert in weißen, seidenglänzenden, bei 147° schmelzenden Nadeln, die leicht löslich in Äther, Benzol und Essigäther sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunrot. Flavo- und Albopannin sind giftig: periphere Muskelwirkung (A. Heffter).

Digitalin.

Mit dem Namen „Digitalin“ pflegt das wirksame Prinzip sowohl der kurz vor der Blüte gesammelten Blätter, als auch der Samen der wild wachsenden *Digitalis purpurea* bezeichnet zu werden. Die betreffenden Präparate tragen jedoch meist durchaus keinen einheitlichen Charakter, sondern bilden Gemenge verschiedener Digitalisbestandteile und zum Teil auch deren Zersetzungsprodukte. Die Art und das Mengenverhältnis der in den käuflichen, als Digitalin bezeichneten Präparaten enthaltenen Bestandteile sind je nach dem Ausgangsmaterial und der Darstellungsweise sehr verschieden. Das gleiche gilt von den chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften derselben. Ist auch die Wirkungsweise der verschiedenen Digitaline qualitativ annähernd die gleiche — verlangsamende Aktion auf die Herztätigkeit —, so walten doch quantitativ wesentliche Wirkungsdifferenzen ob. Bezüglich ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer Bereitungsweise zerfallen die hauptsächlichsten Handelsprodukte in ein amorphes, in Wasser und Alkohol leicht, in Chloroform aber schwer lösliches, aus Digitalissamen dargestelltes Präparat: Deutsches Digitalin, — und in ein mehr oder minder kristallinisches oder kristallisiertes, in Wasser und in Alkohol schwer lösliches, in Chloroform dagegen leicht lösliches, aus Digitalisblättern dargestelltes Produkt: Französisches Digitalin oder Digitalin von Homolle und Digitalin von Nativelle —. Von diesen Präparaten übt das Digitalin von Nativelle oder das kristallisierte Digitalin physiologisch die stärkste Wirkung aus. Ihrer chemischen Natur nach gehören die Digitalisbestandteile, welche sämtlich stickstofffrei sind, teils zur Gruppe der Bitterstoffe, teils zu der der Glycoside.

Nach H. Kiliani sind die von ihm aus den Digitalisblättern isolierten Glycoside völlig verschieden von den aus den Digitalissamen gewonnenen. Digitonin und *Digitalin* (*Digitalinum verum*) konnten von Kiliani bisher überhaupt nicht in den Digitalisblättern aufgefunden werden. Die Kenntnis der Digitalisbestandteile ist zurzeit zum Teil noch eine lückenhafte, auch ist es zweifelhaft, ob die typische Wirkung guter Digitalisblätter vollständig durch den einen oder anderen der Digitalisbestandteile hervorgerufen werden kann.

Digitalin von Nativelle. Zur Darstellung dieses Präparates werden 1000 g gepulverter Digitalisblätter mit 1000 g Wasser, in welchem zuvor 250 g neutralen Bleiacetats gelöst sind, innig gemengt und nach 24stündigem Stehen in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol von 50 Proz. erschöpft. Der erhaltene Auszug wird alsdann mit einer gesättigten wässerigen Lösung von 40 g Natriumbicarbonat versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand auf 2000 g eingedampft und nach dem vollständigen Erkalten mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt. Nach vollständiger Klärung wird die ausgeschiedene Masse gesammelt, abgepreßt, in 1000 g Alkohol von 80 Proz. fein suspendiert, die Mischung hierauf zum Sieden erhitzt und mit 10 g Bleiacetat versetzt. Die nach dem Erkalten filtrierte Flüssigkeit wird sodann mit 50 g gepulverter Tierkohle versetzt, durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand mit der Kohle eingetrocknet, zerrieben und im Verdrängungsapparat mit Chloroform erschöpft. (Im Rückstand verbleibt das

Digitin.) Die Chloroformlösung liefert beim Verdunsten Rohdigitalin, gemengt mit Harz und Fett. Zur Reinigung desselben löst man es unter Erwärmen in 100 g Alkohol von 90 Proz., setzt 1 g Bleiacetat, gelöst in möglichst wenig Wasser, und 10 g gereinigter, feinkörniger Tierkohle zu, läßt das Gemisch 10 Minuten lang sieden, filtriert nach dem Erkalten und Absetzen und wäscht den Rückstand mit Alkohol nach. Nach dem Abdestillieren des Alkohols verbleibt alsdann das Digitalin gemengt mit etwas Fett als kristallinische Masse zurück. Löst man letztere hierauf in 10 g Alkohol von 90 Proz., fügt der Lösung noch 5 g Äther und 15 g Wasser zu und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so bilden sich in der Ruhe zwei Schichten, von denen die obere, gefärbte, das Fett, die untere, nicht gefärbte, dagegen das Digitalin enthält. Beim freiwilligen Verdunsten letzterer Lösung scheidet sich das Digitalin in Kristallen aus, die durch Waschen mit Äther nahezu farblos werden. Um das Digitalin vollkommen weiß zu erhalten, löst man es nochmals in der 20fachen Menge Chloroform, verdunstet die filtrierte Lösung zur Trockne, löst hierauf den Rückstand in 30 g Alkohol von 90 Proz., setzt 5 g gekörnter Tierkohle zu, kocht 10 Minuten lang, filtriert und läßt die Flüssigkeit von neuem freiwillig verdunsten. Eine weitere Reinigung der abermals ausgeschiedenen Kristalle kann noch dadurch bewirkt werden, daß man sie in 8 Tln. heißen Alkohols von 90 Proz. löst, die Lösung mit 4 Tln. Äther und 8 Tln. Wasser versetzt und die klare Mischung zur Kristallisation beiseite stellt. Die Ausbeute an kristallisiertem Digitalin beträgt 0,1 Proz. der von der zweijährigen Pflanze unmittelbar vor der Blüte gesammelten Blätter.

Das kristallisierte Digitalin bildet weiße, feine, lockere, glänzende, zu Gruppen oder Büscheln vereinigte Nadeln von neutraler Reaktion. Es ist geruchlos und entwickelt erst langsam einen bitteren, an die Pflanze erinnernden Geschmack. In Wasser, selbst in kochendem, ist es kaum löslich, auch Äther und Benzol lösen nichts davon auf. An Alkohol von 90 Proz. erfordert es bei 15° 12 Tle., bei Siedehitze nur 6 Tle. zur Lösung; in Chloroform ist es sehr leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit grüner Farbe auf, die durch Bromdampf in Johannisbeerrot übergeht. Salpetersäure löst es zunächst ohne Färbung auf; alsbald tritt jedoch eine Gelbfärbung der Lösung ein. Salzsäure löst es mit grünlichgelber, allmählich in Smaragdgrün übergehender Farbe. Das nach der obigen, Nativelleschen Vorschrift bereitete kristallisierte Digitalin besteht im wesentlichen, vielleicht auch nahezu vollständig, aus dem am stärksten wirkenden Digitalisbestandteil, dem Digitoxin, und zeigt daher auch die Reaktionen dieser Verbindung (s. unten).

Digitalin von Homolle. Zur Bereitung dieses Digitalins erschöpft man gepulverte Digitalisblätter mit Alkohol von 40 bis 50 Proz., versetzt die Auszüge mit Bleiessig im geringen Überschuß, filtriert und macht das Filtrat mit konzentrierter Sodalösung schwach alkalisch. Nach abermaliger Filtration wird der Alkohol durch Destillation entfernt, der Rückstand zum dünnen Sirup eingedampft und nach dem Erkalten mit so viel Gerbsäurelösung versetzt, als dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Das nach 24 Stunden als braune, pechartige Masse abgeschiedene gerbsaure Digitalin wird alsdann mit lauwarmem Wasser einige Male abgewaschen, hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge fein zerriebener Bleiglätte oder fein zerriebenen Zinkoxyds innig gemischt, im Wasserbade getrocknet und mit Alkohol von 90 Proz. heiß extrahiert. Der blaßgelb gefärbte Auszug ist sodann mit reiner Tierkohle zu entfärben und die nach dem freiwilligen Verdunsten oder nach dem Verdampfen der farblosen Lösung im Vakuum zurückbleibende, gelblich-

weiße, kristallinische Masse durch Extraktion mit Äther noch von geringen Mengen Fett und anderen Substanzen zu befreien.

Das nach obigen Angaben dargestellte Homolle'sche Digitalin bildet weiße oder gelblichweiße, geruchlose Warzen oder Schuppen von neutraler Reaktion und höchst bitterem Geschmack. Es löst sich in 2000 Tln. kalten und 1000 Tln. kochenden Wassers. In Alkohol von 90 Proz. und in Eisessig ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zunächst mit braunschwarzer Farbe, die allmählich in Braunrot und zuletzt in Carmoisinrot übergeht. Von konzentrierter Salzsäure wird es anfänglich mit gelblicher Farbe gelöst, dieselbe geht jedoch bald in Smaragdgrün über. Das Homollesche Digitalin besteht nach Schmiedeberg aus einem Gemenge von Digitoxin, *Digitalin* und Digitogenin (s. unten), worunter das *Digitalin* besonders vorwaltet.

Werden die französischen Digitaline in kleiner Menge mit einem Gemisch gleicher Teile Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, hierauf bis zur eintretenden gelblichen Färbung erwärmt und dann ein Tropfen Eisenchlorid zugesetzt, so tritt eine grünblaue, sehr beständige Färbung auf (noch bei 0,1 mg nach Lafon). Deutsches Digitalin gibt diese Reaktion nicht.

Deutsches Digitalin. Die Darstellung dieses Präparates entspricht im allgemeinen der des Homolleschen Digitalins; sie unterscheidet sich davon nur dadurch, daß als Ausgangsmaterial die Digitalissamen Verwendung finden, und daß das nach jener Vorschrift schließlich resultierende Digitalin noch mit Wasser extrahiert und die hierbei erzielte wässerige Lösung bei mäßiger Wärme oder im Vakuum verdunstet wird. Letzterer Verdunstungsrückstand, also der wasserlösliche Teil des nach Homolle aus Digitalissamen dargestellten Digitalins, bildet das sogenannte deutsche Digitalin.

Das deutsche Digitalin bildet ein gelblichweißes, luftbeständiges, amorphes Pulver von neutraler Reaktion und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem und in warmem Wasser, sowie in Alkohol ist es leicht löslich; Äther und Chloroform lösen nur sehr wenig davon auf. Die wässerige Lösung desselben schäumt, wenn sie stark geschüttelt wird. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rötlichbrauner, nach längerer Zeit in Kirschrot übergehender Farbe. Rührt man die frisch bereitete Lösung mit einem Glasstäbchen um, welches zuvor in Bromwasser oder in eine Lösung von 1 Tl. Ätzkali und 5 Tln. Wasser, zu welcher so viel Brom zugesetzt ist, daß sie dauernd gelb gefärbt erscheint, eingetaucht war, so tritt sofort eine violettrote, sehr charakteristische Färbung ein. Auf vorsichtigen Zusatz von Wasser geht letztere Färbung in Grün über. Von starker Salzsäure wird es mit gelbgrüner Farbe gelöst. Nach H. Kiliani besteht das aus Digitalissamen gewonnene deutsche Digitalin mindestens zur Hälfte aus Digitonin. Als wesentlichen, für die Herzwirkung wahrscheinlich allein in Betracht kommenden Bestandteil enthält dasselbe *Digitalin* (*Digitalinum verum*), wogegen die Existenz des Digitaleïns fraglich ist. Die Leichtlöslichkeit des deutschen Digitalins in Wasser wird, da Digitonin und *Digitalin* im reinen Zustande in Wasser sehr schwer löslich sind, nur durch die Gegenwart von schmierigen, amorphen Stoffen bedingt.

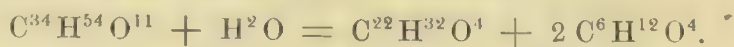
Das **Digitoxin:** $C^{34}H^{54}O^{11}$ nach Kiliani, ist der wirksamste Bestandteil der Digitalisblätter, aus welchem nach Schmiedeberg im wesentlichen das kristallisierte Digitalin von Nativelle besteht. Das Digitoxin kann nach Kiliani aus den Digitalisblättern dargestellt werden, indem man dieselben zunächst mit kaltem Wasser erschöpft und nach dem Wiedertrocknen mit Alkohol von 50 Proz. extrahiert. Letzterer Auszug wird mit Bleiessig aus-

gefällt, der Niederschlag nach dem Absetzen abgesogen, das Filtrat von dem größten Teil des Alkohols durch Destillation im Vakuum befreit und der Rückstand wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Diese Ätherauszüge werden hierauf mit Wasser ausgeschüttelt, durch Destillation konzentriert und schließlich der Kristallisation überlassen. Die auf diese Weise erzielten grünlichen Kristalle sind durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol von 85 Proz., unter Anwendung von Tierkohle, zu reinigen (Ausbeute 0,1 Proz.). Aus Digitalissamen konnte Kiliani kein Digitoxin isolieren.

Das Digitoxin bildet farblose, perlmutterglänzende Nadeln oder zu Warzen gruppierte, blätterige Kristalle, die in Wasser, Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Äther schwer löslich, in Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 löst es in der Kälte farblos, beim gelinden Erwärmen mit grüner bis bräunlichgrüner Farbe. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit bräunlicher oder grünlichbrauner Farbe gelöst; ein Zusatz von Brom bedingt keine weitere Veränderung. Wird eine geringe Menge Digitoxin in 3 bis 4 ccm Eisessig gelöst, dieser Lösung eine Spur offizineller Eisenchloridlösung zugesetzt und die schwach gelbliche Lösung alsdann mit einem gleichen Volum reiner konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so tritt zunächst eine schmutzig braungrüne Zone auf, die sich aber sehr rasch verändert, indem sich die obere Schicht der Schwefelsäure braunrot färbt, während darüber ein breites, intensiv blaugrünes Band auftritt, dessen Färbung bald in Indigblau übergeht. Nach C. C. Keller tritt diese Reaktion (Kellersche Reaktion) noch bei Gegenwart von $^{1}/_{10}$ mg Digitoxin in 1 ccm Eisessig deutlich auf. Diese Reaktion kann nach Kiliani auch in der Weise ausgeführt werden, daß man das Digitoxin in einem Eisessig löst, dem auf 100 ccm 1 ccm Ferrisulfatlösung (7,5 g *Liqu. Ferri sulf. oxydat.* von 1,429 spez. Gew. in 100 ccm Wasser) zugesetzt ist, und diese Lösung dann mit dem gleichen Volum eisenhaltiger Schwefelsäure (100 ccm reine Schwefelsäure, 1 ccm obiger Ferrisulfatlösung) unterschichtet. Hierbei tritt zunächst eine dunkle Zone und nach zwei Minuten über derselben ein blauer Streifen auf; letzterer verbreitet sich allmählich, so daß nach 30 Minuten der ganze Eisessig tief indigblau gefärbt erscheint.

Auch in dem *Infusum Digitalis* läßt sich nach C. C. Keller das Digitoxin durch obige Reaktion nachweisen. Zu diesem Zweck schüttelt man 10 ccm des filtrierten, 1:10 bereiteten Infusums mit 2 bis 3 ccm Alkohol und 10 ccm Chloroform, läßt die Chloroformschicht durch ein mit Chloroform befeuchtetes kleines Filter abfließen und prüft den Verdunstungsrückstand des Chloroformauszuges, wie oben angegeben ist.

Wird 1 Tl. Digitoxin mit 10 Tln. eines Gemisches aus 8 Tln. Alkohol von 50 Proz. und 2 Tln. Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 übergossen, so löst es sich nach 4 bis 5 Stunden auf, indem es in Digitoxigenin: $C^{22}H^{32}O^{4}$, und Digitoxose: $C^{6}H^{12}O^{4}$, gespalten wird (Kiliani):



$$C^{34}H^{54}O^{11} + H^{2}O = C^{22}H^{32}O^{4} + 2\,C^{6}H^{12}O^{4}.$$

Das Digitoxigenin bildet farblose, bei 230° schmelzende Kristalle. Durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Alkohol und rauchender Salzsäure wird es in Anhydro-Digitoxigenin: $C^{22}H^{30}O^{3}$, welches in farblosen Prismen kristallisiert, verwandelt. Beim Erhitzen mit alkoholischer Natronlauge geht das Digitoxigenin in das blätterige Natriumsalz der Dixgeninsäure: $C^{22}H^{34}O^{5}$, über. Die Digitoxose: $C^{6}H^{12}O^{4}$, bildet tafelförmige, bei 101° schmelzende Kristalle, welche mit eisenhaltiger Eisessig-Schwefelsäure (siehe oben) eine Blaufärbung liefern. Die Digitoxose enthält eine Aldehydgruppe und geht infolgedessen bei der Oxydation mit Brom in wässeriger Lösung in

Digitoxonsäure: $C^6H^{12}O^5$, über. Durch Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 bei 0^0 wird die Digitoxose in das kristallisierbare, bei 120^0 schmelzende Lacton der Dioxyglutarsäure: $C^5H^6O^5$, verwandelt (Kiliani).

Bestimmung des Digitoxins nach Keller und Fromme. 28 g getrockneten Digitalisblätterpulvers werden mit 280 g Alkohol von 69 Proz. drei Stunden, unter öfterem Umschütteln, maceriert, hierauf durch ein Filter von 18 cm Durchmesser 207 g (= 20 g Blätter) abfiltriert und auf dem Wasserbade auf 25 g eingedampft. Dieses Extrakt wird unter Nachspülen mit Wasser in ein Arzneiglas von 250 ccm Inhalt gebracht, die Flüssigkeit zu 222 g verdünnt und unter sanftem Umschwenken mit 25 g Bleiessig vermischt. Von dieser Mischung werden 132 g durch ein dichtes Filter abfiltriert, diesem Filtrat wird eine Lösung von 5 g Natriumsulfat in 7 g Wasser zugefügt und werden nach dem Absetzen des Bleisulfats 130 g (= 10 g Digitalisblätter) in einen Scheidetrichter abgegossen oder filtriert. Nach Zusatz von 2 ccm Ammoniak von 10 Proz. ist hierauf diese Flüssigkeit 4 bis 5 mal mit je 30 ccm Chloroform auszuschütteln, die Chloroformauszüge sind dann durch ein dichtes, mit Chloroform befeuchtetes Filter in ein gewogenes Kölbchen (K) zu filtrieren und durch Destillation von Chloroform zu befreien. Das restierende Roh-Digitoxin ist hierauf in 3 g Chloroform zu lösen und die Lösung mit 7 g Äther und 50 g Petroleumäther zu versetzen. Das ausgeschiedene Digitoxin ist alsdann, nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit, auf einem kleinen Filter zu sammeln, Kölbchen (K) und Filter sind mit etwas Petroleumäther nachzuwaschen und ist hierauf, nach dem Abtropfen, das auf dem Filter befindliche Digitoxin durch Übergießen mit heißem absoluten Alkohol zu lösen. Diese Lösung ist in dem Kölbchen (K) zu verdunsten, der Rückstand mit 5 ccm Äther zu übergießen, letzterer ebenfalls abzudunsten und das restierende Digitoxin, nach dem Trocknen im Wasserbade, zu wägen. Mittlerer Gehalt: 0,26 Proz.[1]). Bei der Prüfung von *Tinctura Digitalis* dampft man 200 g davon auf dem Wasserbade auf 20 g ein und verfährt dann, wie oben angegeben.

Die Bestimmung des Digitoxingehaltes in den Digitalisblättern hat jedoch nur einen relativen Wert, da bei der spezifischen Digitaliswirkung auch noch andere Bestandteile mit in Betracht kommen.

Über die physiologische Prüfung der Digitalisblätter siehe C. Focke, Archiv der Pharmazie 1910, S. 345 u. f.

Als *Digitoxinum solubile* bezeichnet Cloetta ein aus Digitalisblättern dargestelltes Präparat, dem die Zusammensetzung des Digitoxins, jedoch nur die halbe Molekulargröße zukommen soll (?). Nach Kiliani ist dieses *Digitoxinum solubile* nur ein hochprozentiges Digitaleïn. Das *Digitoxinum solubile* ist ein weißes, amorphes Pulver, welches größere Löslichkeit in Wasser und größere Diffusionsfähigkeit als das Digitoxin besitzt. Infolgedessen soll die Wirkung desselben eine schnellere sein als die des Digitoxins und sollen dabei nur geringe Reizerscheinungen auftreten. Als **Digitalen** wird eine wässerige, 25 Proz. Glycerin enthaltende Lösung des *Digitoxinum solubile* bezeichnet, von der 1 ccm 0,3 mg davon (= 0,15 g *Fol. Digitalis*) enthält. Das Digitalen liefert die Keller-Kilianische Digitoxinreaktion (s. oben).

---

[1]) Caesar und Loretz fanden im Mittel 0,3 Proz. Digitoxin, in Blättern von nicht blühenden Pflanzen sogar noch mehr. Bei normaler, vor Licht geschützter Aufbewahrung der Blätter im ganzen Zustande (Ballenverpackung) konnte nach Jahresfrist keine wesentliche Verminderung des Digitoxingehaltes konstatiert werden.

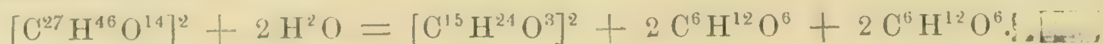
Digitalisatum Bürger ist ein aus Digitalisblättern bereitetes Produkt, von dem 1 g 0,7 mg Rohdigitoxin bzw. 0,2 g *Fol. Digitalis* entsprechen soll. Digipoeratum von Knoll & Co. ist ein aus Digitalisblättern hergestelltes, gereinigtes, pulverförmiges Extrakt, welches alle wirksamen Bestandteile der Droge, befreit von den schädlichen, die Magenfunktionen störenden Bestandteilen, enthalten soll. Digitaliol ist ein Gemisch von physiologisch eingestelltem Digitalispulver mit Öl.

Digitophyllin: $C^{32}H^{52}O^{10}$ (?), ist nach Kiliani ein weiteres, dem Digitoxin in der Löslichkeit in Chloroform und in dem Verhalten gegen eisenhaltige Eisessig-Schwefelsäure (s. oben) ähnliches Herzgift der Digitalisblätter. Das Digitophyllin ist schwerer löslich als Digitoxin. Es kristallisiert aus wasserhaltigem Methylalkohol in perlmutterglänzenden Prismen oder Tafeln. Es schmilzt gegen 230°. Dasselbe ist ein Glycosid.

Digitonin: $[C^{27}H^{46}O^{14} + 5 H^2O]^2$, und **Digitalin:** $C^{35}H^{56}O^{14}$, die Hauptbestandteile des deutschen Digitalins, werden nach H. Kiliani in folgender Weise isoliert: 1 Tl. deutsches Digitalin wird in 4 Tln. Alkohol von 95 Proz. gelöst, diese Lösung mit 5 Tln. Äther vermischt und 24 Stunden lang beiseite gestellt. Das ausgeschiedene rohe Digitonin wird alsdann abgesogen, in der 10fachen Menge Alkohol von 85 Proz. gelöst und diese Lösung sofort in Wasser von 45° gestellt. Nach 6- bis 8stündigem Stehen hat sich die Hauptmenge des Digitonins in lockeren Kristallkrusten abgeschieden, welche durch Absaugen und Auswaschen mit Alkohol von 85 Proz. vollständig rein erhalten werden.

Die von dem Rohdigitonin getrennte alkoholisch-ätherische Lösung dient zur Gewinnung des *Digitalins.* Dieselbe wird zunächst gewogen und in einer kleinen Probe davon der Trockensubstanzgehalt (T) bestimmt. Hierauf destilliert man den Äther-Alkohol so weit ab, bis der Rückstand $1,6 \times T$ beträgt, und vermischt ihn alsdann mit $2,4 \times T$ Wasser. Das nach 24stündigem Stehen ausgeschiedene rohe *Digitalin* läßt man abtropfen, wäscht es mit Alkohol von 10 Proz. und schließlich mit Wasser aus, trocknet es auf Tonplatten und reinigt es durch Auflösen in kochendem Alkohol von 95 Proz. unter Anwendung von etwas Blutkohle. Die heiß gesättigte Lösung erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken Brei körniger Massen, welche abzusaugen und bei gelinder Wärme zu trocknen sind.

Das Digitonin: $[C^{27}H^{46}O^{14} + 5 H^2O]^2$, bildet farblose Nadeln oder dichte, weiße, warzenförmige Gebilde, welche mit 600 Tln. kaltem und 50 Tln. warmem Wasser keine klare Lösung geben, sich aber in 50 Tln. Alkohol von 50 Proz. klar lösen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe, welche auf Zusatz eines Tropfens Bromwasser noch verstärkt wird. Konzentrierte Salzsäure löst das Digitonin ohne Färbung, bei längerem Stehen oder beim Erwärmen tritt jedoch zunächst eine gelbe und schließlich eine rotviolette Färbung auf. Bei der Kellerschen Reaktion (s. oben) liefert es nur eine rosenrote, bald verblassende Zone. Das Digitonin ist ein Glycosid, dessen Lösungen linksdrehend sind. Getrocknet, beginnt es bei 225° zusammenzusintern. Wird das Digitonin in alkoholischer Lösung mit Salzsäure erwärmt, so wird es gespalten in Traubenzucker, Galaktose und Digitogenin: $C^{15}H^{24}O^3$:



$$[C^{27}H^{46}O^{14}]^2 + 2 H^2O = [C^{15}H^{24}O^3]^2 + 2 C^6H^{12}O^6 + 2 C^6H^{12}O^6,$$

Das Digitogenin bildet farblose, zu Warzen gruppierte, kleine Nadeln, die unlöslich in Wasser, löslich in 35 Tln. kochenden und in mehr als 100 Tln. kalten Alkohols von 93 Proz., sowie in 30 Tln. Chloroform sind. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht das Digitonin in kristalli-

sierbare Digitogensäure: $C^{28}H^{44}O^{8}$, über. $KMnO^{4}$ führt die Digitogensäure in alkalischer Lösung in Oxydigitogensäure: $C^{28}H^{42}O^{9}$, und in Digitsäure: $C^{28}H^{42}O^{11}$, die beide kristallisierbar sind, über. Beim Kochen der Digitogensäure mit Kalilauge werden Digitosäure: $C^{26}H^{42}O^{7}$, und Hydrodigitosäure: $C^{26}H^{44}O^{6}$, die beide ebenfalls kristallisierbar sind, gebildet.

Digitalin s. Digitalinum verum: $C^{35}H^{56}O^{14}$.

(*Digitalinum verum Kiliani.*)

Das *Digitalin*, der wirksamste Bestandteil des deutschen Digitalins, bildet ein amorphes, weißes, schwach bitter schmeckendes Pulver, welches in Wasser aufquillt und sich bei gewöhnlicher Temperatur in etwa 1000 Tln. Wasser und 100 Tln. Alkohol von 50 Proz. löst. Die wässerigen Lösungen schäumen beim Schütteln. Heißer Alkohol von 90 Proz. löst reichliche Mengen von *Digitalin*; beim Erkalten erstarrt diese Lösung zu einem Brei scheinbar kristallinischer Körner. In Chloroform und Äther ist es nahezu unlöslich.

Konzentrierte Schwefelsäure löst das *Digitalin* mit orangegelber Farbe, die rasch in Blutrot übergeht. Fügt man zu der noch gelben Lösung einen Tropfen Bromwasser, Salpetersäure oder verdünnte Eisenchloridlösung, so tritt eine intensiv kirschrote Färbung auf, die rasch in ein wenig beständiges Blaurot übergeht. Konzentrierte Salzsäure löst das *Digitalin* mit goldgelber Farbe; beim Erwärmen tritt eine granat- bis violettrote Färbung ein. Bei der Kellerschen Reaktion (s. oben) liefert das *Digitalin* eine feurig-carminrote Zone. Das *Digitalin* schmilzt gegen 217°. Wird das *Digitalin* (1 Tl.) mit 8 Tln. Alkohol von 50 Proz. und 2 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so wird es gespalten in Digitaligenin: $C^{22}H^{30}O^{3}$, welches in farblosen, bei 211° schmelzenden Nadeln kristallisiert, Traubenzucker und Digitalose: $C^{7}H^{14}O^{5}$, eine zuckerartige, bisher nicht kristallisierbare Verbindung. Durch Oxydation mit Brom wird die Digitalose in das Lacton der Digitalonsäure: $C^{7}H^{12}O^{5}$, welches in farblosen, in Wasser und Alkohol leichtlöslichen, bei 138 bis 139° schmelzenden Prismen kristallisiert, verwandelt. Durch Oxydation mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 geht bei 35° dieses Lacton in Trioxyadipinsäure: $CO.OH-[CH.OH]^{3}.CH^{2}-CO.OH$, über; farblose, bei 123 bis 124° schmelzende Tafeln (Kiliani).

Prüfung. Die Identität des *Digitalins* ergibt sich durch die Löslichkeitsverhältnisse, durch das charakteristische Verhalten seiner heiß gesättigten alkoholischen Lösungen beim Erkalten, durch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und Salzsäure, sowie bei der Kellerschen Reaktion (s. S. 1880). Beim Erhitzen auf dem Platinblech (0,1 g) verbrenne es bis auf einen unwägbaren Rückstand.

Beim Übergießen einiger Körnchen des *Digitalins* mit etwa 2 ccm Kalilauge von 10 Proz. trete innerhalb einer Minute keine Färbung ein; die Gegenwart amorpher Nebenglycoside würde sich hierbei sofort durch eine intensive Gelbfärbung bemerkbar machen.

Rührt man das *Digitalin* mit Wasser zu einem dünnen Brei an, setzt unter Umschütteln auf je 100 Tle. des verwendeten Wassers 22 Tle. Amylalkohol zu und läßt 24 Stunden lang verschlossen stehen, so scheiden sich bei Gegenwart von Digitonin deutliche Kristallwarzen aus (H. Kiliani).

Digitaleïn, nach Schmiedeberg ein Bestandteil des deutschen Digitalins, ist eine gelbliche, amorphe Masse, die sich in Wasser in jedem Mengenverhältnis zu einer schäumenden Flüssigkeit löst. Auch in absolutem Alkohol ist es leicht löslich, wenig dagegen in Chloroform. Von konzentrierter Salz-

säure wird es mit hellgelber, von konzentrierter Schwefelsäure und Brom mit violettroter Farbe gelöst. Kiliani konnte Digitaleïn, d. h. ein in Wasser leicht lösliches und stark wirksames Herzgift sowohl aus den Samen, als auch aus den Blättern von *Digitalis purpurea* isolieren. Die chemische Natur dieses Stoffes ist bisher noch nicht ermittelt.

Digitoflavon: $C^{15}H^{10}O^{6} + H^{2}O$, bedingt die gelbe Farbe der Ätherauszüge der Digitalisblätter. Zur Darstellung desselben wird der mit Alkohol von 50 Proz. bereitete Auszug der Digitalisblätter von der Hauptmenge des Alkohols befreit und dann mit Äther ausgeschüttelt. Die Ätherlösung wird dann mit $^1/_3$ Volum Sodalösung von 1 Proz. geschüttelt und hierauf der Äther bis auf ein kleines Volum abdestilliert. Das ausgeschiedene Digitoflavon wird dann mit Äther und Chloroform gewaschen und schließlich aus Alkohol von 70 Proz. umkristallisiert. Das Digitoflavon ist identisch mit dem Luteolin (s. dort) (F. Fleischer).

Digitin, passives Digitalin oder *Substance crystallisée inerte* nennt Nativelle einen in farblosen, geschmacklosen Nadeln kristallisierenden Digitalisbestandteil, welcher keine Wirkung auf den Organismus ausübt. In Wasser, Äther und Chloroform ist es kaum löslich; heißer Alkohol löst es leicht auf. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe.

Die von Walz als *Digitalin*, Digitaloin oder Digitaloinsäure, Digitalacrin und Digitalosamin bezeichneten Digitalisbestandteile, ebenso die Spaltungsprodukte des *Digitalins*, das Digitaletin, Paradigitaletin und Digitaliretin, dürften kaum als chemische Individuen zu betrachten sein. Ähnliches gilt von dem *Digitalin* von Kosmann und dessen Spaltungsprodukten, dem Digitaliretin und der Digitalinsäure.

Der Nachweis des Digitalins bzw. der Digitalisbestandteile in forensisch-chemischen Fällen erstreckt sich im wesentlichen auf den des Digitoxins.

Nach Cloëtta und Fischer werden die Untersuchungsobjekte (Erbrochenes, Mageninhalt, Pillen, Pulver) im zerkleinerten Zustande schwach mit Essigsäure angesäuert und alsdann mit Alkohol von 50 Proz. heiß ausgezogen. Der Auszug wird hierauf zum Sirup eingedampft und letzterer, zur Abscheidung von Salzen, Eiweiß usw., mit starkem Alkohol versetzt. Das Filtrat von diesen Ausscheidungen wird alsdann von neuem eingedampft, der Rückstand in Alkohol von 10 Proz. gelöst, die Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und wiederholt mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Verdunsten der Chloroformauszüge verbleibende Rohdigitoxin kann entweder direkt zur Ausführung der Keller-Kilianischen Reaktion (s. S. 1880) verwendet, oder besser noch dadurch gereinigt werden, daß man dasselbe in 3 ccm Chloroform löst, die Lösung mit 10 ccm Äther und 70 ccm Petroleumäther versetzt und das Gemisch 24 Stunden verschlossen stehen läßt. Die Lösung wird hierauf abgegossen und die Ausscheidung physiologisch oder chemisch auf Digitoxin geprüft (nach Keller-Kiliani).

Nach Dragendorff wird das zerkleinerte, nur wenig Wasser enthaltende Untersuchungsobjekt mit so viel Eisessig, daß die Menge desselben annähernd der des vorhandenen Wassers gleichkommt, versetzt und nach einiger Zeit das Gemisch mit Wasser zum dünnen Brei verdünnt; Flüssigkeiten sind eventuell zuvor zur Extraktkonsistenz einzudampfen. Nach 24 stündigem Stehen bei 40 bis 50° versetzt man alsdann die Masse mit dem 3 fachen Volum Alkohol, digeriert abermals 24 Stunden, koliert hierauf, verjagt den Alkohol aus der filtrierten Flüssigkeit und schüttelt den abermals filtrierten Rückstand wiederholt bei 40° mit Benzol aus. Die Benzolauszüge

sind jedoch erst nach jedesmaligem Erkalten abzuheben, alsdann mit wenig destilliertem Wasser zu waschen und nach dem Filtrieren zu verdunsten. Die gleiche Operation ist mit der durch Benzol erschöpften Flüssigkeit hierauf mit Chloroform auszuführen. Um die Verdunstungsrückstände der Benzol- und Chloroformauszüge auf Digitalin bzw. auf Digitalisbestandteile, besonders auf Digitoxin zu prüfen, bedient man sich einesteils des physiologischen Verhaltens, anderenteils besonders der Keller-Kilianischen Reaktion (s. S. 1880), sowie auch des Verhaltens gegen Schwefelsäure und Bromwasser (vgl. deutsches Digitalin). Letztere Reaktion wird zwar durch das Delphinin bzw. das Delphinoidin (s. S. 1630), ebenfalls hervorgerufen, jedoch werden jene Basen nur der alkalischen Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform, Benzol usw. entzogen, während das Digitalin aus essigsaurer Lösung vollständig von Chloroform und von Amylalkohol, teilweise auch von Äther und Benzol aufgenommen wird. Petroleumäther entzieht der sauren Lösung kein Digitalin.

Pikrotoxin: $C^{30}H^{34}O^{13}$.

Syn.: *Picrotoxinum*, Pikrotoxinsäure (Cocculin).

Das Pikrotoxin, der wirksame Bestandteil der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus*, ist von Boullay 1820 entdeckt und von Pelletier und Couerbe, Paterno und Oglialoro, Barth und Kretschy, E. Schmidt und Löwenhardt, R. J. Meyer und Bruger, Angelico, P. Hermann u. a. untersucht worden. Zur Darstellung desselben kocht man die grob gepulverten, eventuell durch warmes Auspressen von der Hauptmenge des vorhandenen Fettes befreiten Kokkelskörner wiederholt mit Wasser aus, versetzt die kolierten, heißen Auszüge mit einer zur Ausfällung genügenden Menge Bleiacetatlösung, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und engt die abermals filtrierte Flüssigkeit auf ein kleines Volum ein. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Kristallmassen werden alsdann durch Absaugen und Waschen mit wenig kaltem Wasser möglichst von der Mutterlauge befreit und hierauf durch Umkristallisieren, zunächst aus kochendem Wasser und schließlich aus siedendem, starkem Alkohol, unter Anwendung von etwas Tierkohle, gereinigt. Das dem Rohpikrotoxin beigemengte Cocculin bleibt bei dem Umkristallisieren aus starkem Alkohol ungelöst. Das Pikrotoxin kann auch in der Weise aus den möglichst entfetteten Kokkelskörnern gewonnen werden, daß man dieselben zweimal mit heißem Alkohol auszieht, von diesen Auszügen den Alkohol abdestilliert, den Rückstand durch Schütteln mit Petroleumäther oder Schwefelkohlenstoff entfettet und die ausgeschiedenen Kristallmassen durch wiederholte Umkristallisation aus kochendem Wasser reinigt.

Das Pikrotoxin kristallisiert in farblosen, meist sternförmig gruppierten, bei 199 bis 200° schmelzenden Nadeln. Es ist geruchlos, reagiert neutral, besitzt intensiv bitteren Geschmack und übt giftige Wirkung auf den Organismus aus. In kaltem Wasser ist das Pikrotoxin ziemlich schwer löslich; kochendes Wasser, ebenso Alkohol lösen dagegen reichliche Mengen davon auf. In Äther ist es nur wenig löslich; von Chloroform, Amylalkohol, Eisessig, wässerigen, ätzenden Alkalien und von Ammoniak wird es ziemlich leicht gelöst. Die alkoholische Pikrotoxinlösung ist linksdrehend. Starken Basen gegenüber verhält es sich wie eine schwache Säure; die betreffenden Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Unbeständigkeit und mangelnde Kristallisationsfähigkeit aus. Aus ammoniakalischer Lösung wird das Pikrotoxin durch Basisch-Bleiacetat gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das

Pikrotoxin mit orangegelber Farbe, die durch eine Spur Kaliumdichromat in Violett, durch etwas mehr Kaliumdichromat in Braun übergeführt wird. Mischt man das Pikrotoxin mit der dreifachen Menge Salpeter, durchfeuchtet das Gemenge mit konzentrierter Schwefelsäure und setzt alsdann starke Natronlauge im Überschuß zu, so tritt eine intensive Rotfärbung ein — Langleysche Reaktion —. Übergießt man eine Spur Pikrotoxin auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer 20proz. Lösung von Benzaldehyd in absolutem Alkohol und fügt dann einen Tropfen konzentrierte Schwefelsäure, ohne Umrühren, zu, so tritt eine violettrote Färbung auf (H. Melzer). Fehlingsche Kupferlösung, sowie ammoniakalische Silberlösung werden in der Wärme durch Pikrotoxin reduziert.

Wird das Pikrotoxin direkt oder in wässeriger oder ätherischer Lösung mit Brom behandelt, so wird es zunächst in Pikrotoxinin und Pikrotin (s. unten) gespalten; von diesen Verbindungen wird jedoch die erstere sofort in Monobrompikrotoxinin: $C^{15}H^{15}BrO^6$, verwandelt, während die letztere fast unverändert bleibt. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure kann das in Wasser sehr schwer lösliche Monobrompikrotoxinin in Pikrotoxinin verwandelt werden. Das Verhalten des Pikrotoxins gegen Brom kann daher, unter Anwendung einer heißen wässerigen Lösung, zur Spaltung desselben in seine Komponenten Pikrotoxinin und Pikrotin Verwendung finden. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge oder beim Schmelzen mit Kalihydrat werden aus dem Pikrotoxin harzartige Stoffe, Spuren phenolartiger Verbindungen, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure gebildet. Beim Erhitzen mit Natronkalk oder mit Zinkstaub entsteht neben öligen Produkten Aceton. Wird das Pikrotoxin wiederholt anhaltend mit der 20fachen Menge Benzol gekocht, so wird es gespalten in Pikrotoxinin: $C^{15}H^{16}O^6$, und Pikrotin: $C^{15}H^{18}O^7$:



$$C^{30}H^{34}O^{13} = C^{15}H^{16}O^6 + C^{15}H^{18}O^7.$$

Von diesen Spaltungsprodukten geht das Pikrotoxinin in Lösung, während das Pikrotin fast vollständig ungelöst bleibt. Auch durch Behandlung mit Chloroform kann diese Spaltung des Pikrotoxins herbeigeführt werden. Acetylchlorid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur zunächst spaltend auf das Pikrotoxin ein; das hierbei gebildete Pikrotoxinin erleidet alsdann eine Polymerisation zu Pikrotoxid: $(C^{15}H^{16}O^6)^n$, während das Pikrotin anscheinend eine Acetylierung erfährt. Das Pikrotoxid bildet weiße, bei 225° schmelzende, feine Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind. In welcher Verbindungsform Pikrotoxinin und Pikrotin in dem Pikrotoxin enthalten sind, ist noch unentschieden. Jedenfalls kann es sich dabei nicht um ein mechanisches Gemenge jener, erst als Spaltungsprodukte auftretenden Verbindungen handeln. Werden Pikrotoxinin und Pikrotin im molekularen Verhältnis in heißem Wasser gelöst, so resultiert beim Erkalten wieder Pikrotoxin.

Das **Pikrotoxinin** kristallisiert mit 1 Mol. Wasser in farblosen, bei 200 bis 201° schmelzenden, stark giftig wirkenden Tafeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° 0,138 bis 0,148 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° 0,346 bis 0,359 g lösen. Gegen Schwefelsäure und gegen Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge verhält es sich wie das Pikrotoxin. Linksdrehend.

Brompikrotoxininsäure: $C^{14}H^{16}BrO^5—CO.OH + H^2O$. Wird Brompikrotoxinin (s. oben) in Wasser suspendiert und unter tropfenweisem Zusatz von Kalilauge in der Wärme gelöst, so scheidet sich beim Ansäuern mit Salzsäure Brompikrotoxininsäure in weißen, bei 245 bis 246° schmelzenden Nadeln aus. Die gleiche Säure entsteht bei der Oxydation des Brompikrotoxinins mit $KMnO^4$ in verdünnt alkalischer Lösung.

Das **Pikrotin** bildet feine, weiße, bei 240 bis 245° schmelzende, nicht giftige Nadeln, von denen 100 g Wasser bei 15 bis 18° 0,153 bis 0,159 g, 100 g Benzol bei 21 bis 22° 0,0199 bis 0,0226 g lösen. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es erst nach längerer Zeit blaßgelb; bei der Behandlung mit Salpeter, Schwefelsäure und Natronlauge tritt keine Rotfärbung, sondern nur Gelbfärbung ein. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor geht das Pikrotin in die Säure: $C^{15}H^{18}O^4$ (Pikrotoxinsäure), über: weiße, glänzende, bei 143° schmelzende Nadeln, welche leicht in Alkohol, wenig in Wasser löslich sind. Wird Pikrotin mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gekocht, so werden Monoacetylpikrotin: $C^{15}H^{17}(C^2H^3O)O^7$, Tafeln vom Schmelzp. 244 bis 245°, Diacetylpikrotin: $C^{15}H^{16}(C^2H^3O)^2O^7$, Nadeln vom Schmelzp. 207 bis 210°, und Anhydrodiacetylpikrotin, $C^{15}H^{14}(C^2H^3O)^2O^6$, körnige, über 300° schmelzende Kristalle, gebildet.

Durch Einwirkung von PCl^5 in siedender Chloroformlösung geht das Pikrotin in Anhydropikrotin: $C^{15}H^{16}O^6$, über. Dasselbe bildet farblose, bei 317° schmelzende Kristalle. Das Anhydropikrotin enthält zwei OH-Gruppen und ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom. Es wirkt nicht reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silbernitratlösung ein (Herrmann).

Wird das Pikrotin in verdünnt alkalischer Lösung mit $KMnO^4$ oxydiert, so werden α- und β-Pikrotinsäure: $C^{15}H^{18}O^8$, vom Schmelzpunkt 245 und 254° gebildet. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor geht die α-Pikrotinsäure in Pikrotoxinsäure: $C^{15}H^{18}O^4$ (s. oben), beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 25 Proz. in ein Keton $C^{14}H^{16}O^4$ über. Wird dieses Keton mit $KMnO^4$ in saurer Lösung oxydiert, so entsteht eine einbasische, bei 165° schmelzende Säure $C^{14}H^{16}O^4$ (Angelico).

Werden Pikrotoxinin und Pikrotin mit einem Gemisch aus Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und Wasser zu gleichen Teilen 5 Stunden lang auf 170 bis 180° erhitzt, so wird aus beiden Verbindungen ein in farblosen, bei 114 bis 115° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Keton $C^{14}H^{15}ClO^3$ gebildet.

Für den Nachweis des Pikrotoxins in gerichtlich-chemischen Fällen ist es von Wichtigkeit, daß dasselbe aus neutraler und saurer Lösung nur von Äther, Chloroform und Amylalkohol, nicht dagegen von Benzol und Petroleumäther aufgenommen wird. Der alkalischen Lösung wird das Pikrotoxin durch jene Lösungsmittel nicht entzogen.

Um das Pikrotoxin im Bier nachzuweisen, dampft man dasselbe nach Neutralisation mit gebrannter Magnesia zum Sirup ein, digeriert denselben mit dem 4- bis 5fachen Volum Alkohol, verdunstet den filtrierten alkoholischen Auszug, löst den Rückstand in heißem Wasser, filtriert durch ein angefeuchtetes Filter und schüttelt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure wiederholt mit Äther oder Chloroform aus. Der Verdunstungsrückstand der Chloroform- oder Ätherauszüge ist nötigenfalls nochmals mit heißem Wasser aufzunehmen, zu filtrieren und abermals zu verdunsten oder von neuem mit Äther oder Chloroform auszuschütteln. Das schließlich resultierende Pikrotoxin kann durch Lösen mit Wasser, Versetzen der Lösung mit etwas Bleiacetat und Entbleien des Filtrats durch H^2S noch gereinigt werden. Zur qualitativen Erkennung des Pikrotoxins dient seine große Kristallisationsfähigkeit, sein bitterer Geschmack, seine physiologische Wirkung auf sehr kleine Fische, die in die Lösung desselben in Flußwasser eingesetzt werden, sowie sein Verhalten gegen Schwefelsäure, das Melzersche und das Langleysche Reagens (s. oben). Der Nachweis des Pikrotoxins in anderen Unter-

suchungsobjekten ist in einer ähnlichen Weise zu führen, wie der im Bier (Dragendorff).

Das **Cocculin:** $C^{19}H^{26}O^{10}$ (Anamirtin), welches neben Pikrotoxin sich in kleiner Menge in den Kokkelskörnern findet (s. oben), bildet feine, weiße, geschmacklose Nadeln, welche schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther sind. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es nur blaßgelb; die Langleysche Reaktion liefert es nicht (Löwenhardt).

Timboin: $C^{27}H^{26}O^{8}$, ist der wirksame Bestandteil des Timbo, einer in Brasilien zur Betäubung von Fischen verwendeten Leguminose (*Paullinia pinnata*, *Tephrosia toxicaria?*). Zur Darstellung des Timboins extrahiert man die Wurzel oder den Stamm der Timbopflanze mit Alkohol, engt diese Auszüge bis auf ein kleines Volum ein, wäscht die ausgeschiedene zähe Extraktmasse mit Wasser und löst sie alsdann in Äther. Diese ätherische Lösung wird hierauf mit Sodalösung bzw. mit verdünnter Natronlauge wiederholt ausgeschüttelt, der Äther dann abdestilliert und der Rückstand im Exsiccator getrocknet. Behufs weiterer Reinigung wird das Rohtimboin zunächst mit Petroleumäther ausgekocht, der Rückstand in Chloroform gelöst und diese Lösung wiederholt mit Petroleumäther partiell gefällt. Anfangs fällt hierbei stark gefärbte Substanz aus; sobald die Ausscheidung eine rein weiße ist, fügt man Petroleumäther im Überschuß zu, sammelt diesen Niederschlag, löst ihn heiß in Benzol und versetzt diese Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Petroleumäther. Beim Erkalten scheidet sich dann das Timboin in harten, gelblichweißen, sandigen Körnern aus, die gegen 83° schmelzen. Das Timboin ist fast unlöslich in Wasser und in Petroleumäther, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Das Timboin ist ein Nervengift. Werden 5 g Timboin mit 250 ccm Alkohol von 95 Proz. und 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,115 6 bis 7 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht, so scheiden sich beim Erkalten feine Nadeln des nicht giftigen Anhydrotimboins, $C^{27}H^{24}O^{7}$, aus. Letzteres schmilzt bei 215 bis 216°.

Außer Timboin und wenig Anhydrotimboin enthält die Timbopflanze, besonders in dem Stamm und in den Ästen, noch eine ölige, campherartige Substanz, das Timbol: $C^{10}H^{16}O$ (Pfaff).

Derrid: $C^{33}H^{21}O^{7}(O.CH^{3})^{3}$, findet sich neben Anhydroderrid: $C^{33}H^{19}O^{6}(O.CH^{3})^{3}$, in der Wurzel von *Derris elliptica*. Die Darstellung dieser Verbindungen geschieht in einer ähnlichen Weise, wie die des Timboins (s. oben), die Trennung derselben wird durch Äther, worin Derrid löslich, Anhydroderrid sehr schwer löslich ist, bewirkt. Das Derrid bildet ein hellgelbes, amorphes, stark giftiges (Fischgift) Pulver, welches gegen 73° schmilzt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroleumäther, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Essigäther. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure geht es in Anhydroderrid über. Letzteres bildet hellgelbe, bei 214° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Essigsäure und Petroleumäther sind. Das Anhydroderrid ist für Fische nicht giftig (v. Sillevoldt).

Pachyrhizid: $C^{30}H^{18}O^{8}(O.CH^{3})^{2}$, kommt neben Anhydropachyrhizid: $C^{30}H^{16}O^{7}(O.CH^{3})^{2}$, in den Samen von *Pachyrhizus angulatus* vor. Die Darstellung und Trennung dieser Verbindungen geschieht aus den entfetteten Samen in ähnlicher Weise wie die des Derrids und Anhydroderrids (s. oben). Die chemischen und physiologischen Eigenschaften derselben stehen denen der Derrisbestandteile nahe. Pachyrhizid ist amorph, Anhydro-

pachyrhizid kristallisierbar: hellgelbe, bei 182° schmelzende Nadeln (v. Sillevoldt).

Tephrosin: $C^{31}H^{26}O^{10}$, findet sich neben dem mit Wasserdämpfen flüchtigen Tephrosal: $C^{10}H^{16}O$, in den als Fischgift benutzten Blättern von *Tephrosia Vogelii.* Das Tephrosin bildet kleine, glänzende, bei 187° schmelzende Prismen, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, leichter löslich in Aceton und Chloroform sind. Dasselbe ist im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar. Das Tephrosal ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die sich nicht ohne Zersetzung destillieren läßt. Dasselbe zeigt Aldehydreaktionen (M. Hanriot).

Oleo de Tamacoaré ist ein in Brasilien, entsprechend dem Copaivabalsam, aus Bäumen der Gattung Caraipa gewonnenes Öl, welches von den Eingeborenen als Mittel gegen Hautkrankheiten verwendet wird. Dasselbe bildet ein gelblichbraunes, dickflüssiges, fast geruchloses Liquidum, welches schwerer als Wasser ist. Es ist unlöslich in Wasser und in kohlensauren Alkalien, leicht löslich in Alkohol und in verdünnter kalter Kalilauge. Das Oleo de Tamacoaré scheint ein einheitlicher Stoff der Formel $C^{23}H^{34}O^{5}$ zu sein, der bei längerer Aufbewahrung bisweilen auch in den kristallisierten Zustand übergeht. Quecksilberchlorid ruft in der alkoholischen Lösung des Öles eine gallertartige Abscheidung hervor, die nach dem Trocknen ein weißes, in Chloroform lösliches Pulver bildet. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich letztere Verbindung aus ihrer Lösung in Chloroform in weißen Nadeln: $C^{23}H^{33}O^{5}.HgCl$, ab. Beim längeren Kochen mit starker Kalilauge wird das Öl unter Bildung von Normal-Caprylsäure, Normal-Buttersäure und anderen Verbindungen zersetzt (Pfaff).

Caparrapiöl ist die Ausschwitzung eines kolumbischen Baumes *Nectandra caparrapi.* Dasselbe ist ein weißes oder mehr oder minder schwarz gefärbtes Liquidum, welches schwer löslich ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Aus demselben läßt sich eine Säure, die Caparrapinsäure: $C^{15}H^{26}O^{3}$, gewinnen, die weiße, bei 84,5° schmelzende Nadeln bildet. Der Hauptbestandteil des Caparrapiöls ist ein bei 260° siedender Sesquiterpenalkohol: $C^{15}H^{26}O$, das Caparrapiol (Tapia).

Drimin: $C^{13}H^{14}O^{4}$, nennt O. Hesse eine bisher wenig charakterisierte Substanz, die sich in der Rinde von *Drimys granatensis* findet. Dasselbe bildet ein mikrokristallinisches, bei etwa 256° schmelzendes Pulver von schwach bräunlicher Farbe, welches unlöslich in Wasser und in Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Alkohol und Chloroform ist.

Drimol: $C^{28}H^{58}O^{2}$, kommt in den Blättern von *Drimys granatensis* vor. Dasselbe wird aus dem Ätherextrakt durch Auflösen in heißem Alkohol und Abkühlen letzterer Lösung als gelatinöse, kristallinische Masse erhalten, die sich durch Umkristallisieren aus Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, reinigen läßt. Das Drimol kristallisiert bei 50 bis 60° aus Alkohol in kleinen, weißen, bei 73 bis 74° schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, sowie in Äther und in Chloroform sind. Essigsäureanhydrid führt das Drimol in das bei 42 bis 43° schmelzende, in kleinen, weißen Blättchen kristallisierende Acetyl-Drimol: $C^{28}H^{57}(C^{2}H^{3}O)O^{2}$, über (O. Hesse).

Die Bestandteile der Coto- und Paracotorinde sind von Jobst und Hesse, sowie von Ciamician und Silber eingehend untersucht:

Cotoin: $C^{14}H^{12}O^4$ oder (1) $C^6H^5—CO—C^6H^2\overset{OH}{\underset{OH}{O.CH^3}}$ $\overset{(2)}{\underset{(6)}{(4)}}$, Trioxybenzophenonmethyläther, Benzoyl-Methylphloroglucin, ist nach O. Hesse, neben Dicotoin: $C^{25}H^{20}O^6$, Pseudodicotoin: $C^{25}H^{20}O^7$, Phenylcumalin: $C^{11}H^8O^2$, und anderen Stoffen, in der echten Cotorinde, einer aus Bolivia eingeführten, von einer Laurinee abstammenden Droge, enthalten (etwa 1,5 Proz.). Zur Darstellung desselben wird die gröblich gepulverte Rinde mit kaltem Äther extrahiert, dieser Auszug mit Petroleumäther, welcher eine schwarzbraune, ölig-harzige Substanz abscheidet, vermischt und die geklärte Flüssigkeit alsdann der Verdunstung überlassen. Aus jener ölig-harzigen Masse kann durch Auskochen mit Kalkwasser und Versetzen der erzielten Lösung mit Salz- oder Essigsäure noch Cotoin isoliert werden. Das Rohcotoin ist durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, zu reinigen. Das Cotoin bildet blaßgelbe, neutral reagierende, bei 130° schmelzende Prismen oder Tafeln von beißend scharfem Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, nahezu unlöslich in Petroleumäther. Auch von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es gelöst, jedoch durch Säuren aus diesen Lösungen wieder abgeschieden. In Wasser, selbst in kochendem, ist es nur schwer löslich. Sein Staub verursacht Niesen und Reiz zum Husten. Konzentrierte Salpetersäure färbt das Cotoin allmählich blutrot, konzentrierte Schwefelsäure braungelb. Seine wässerige Lösung reduziert in der Kälte Gold- und Silbersalze, in der Wärme Fehlingsche Kupferlösung. Durch Einwirkung von starker Salzsäure oder von schmelzendem Kalihydrat wird es unter Bildung von Benzoesäure und Phloroglucin: $C^6H^3(OH)^3$, zersetzt. Bei wiederholter Behandlung des Rohcotoins mit kochendem Wasser erhielt O. Hesse Dicotoin: $C^{25}H^{20}O^6$, welches in blätterigen, bei 73 bis 74° schmelzenden Kristallen sich abscheidet. Letzteres ist vielleicht als eine Verbindung von Cotoin und Phenylcumalin, möglicherweise auch nur als ein Gemisch von beiden anzusprechen.

Das Phenylcumalin $C^6H^5.C\overset{CH-CH}{\underset{O—CO}{\lessgtr}}CH$, kristallisiert aus siedendem Petroleumäther in farblosen oder blaßgelblichen, glänzenden Nadeln, welche bei 68° schmelzen. Wird das Phenylcumalin mit Kalilauge von 20 Proz. destilliert, so geht Acetophenon: $C^6H^5—CO—CH^3$, über, und im Destillationsrückstand bleibt benzoesaures Kalium. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultiert Benzoesäure. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam geht das Phenylcumalin in Phenylvaleriansäure:



$$C^6H^5.CH^2—CH^2—CH^2—CH^2—CO.OH,$$

über; rhombische, bei 58 bis 59° schmelzende Blättchen.

Para-Cotoin: $C^{12}H^8O^4$, findet sich neben Leucotin: $C^{17}H^{16}O^5$, Hydrocotoin: $C^{15}H^{14}O^4$, Protocotoin: $C^{16}H^{14}O^6$, Methyl-Hydrocotoin: $C^{16}H^{16}O^4$, Methyl-Protocotoin: $C^{17}H^{16}O^6$, Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 1140), und ätherischem Öl in der Para-Cotorinde. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Para-Cotorinde mit Äther extrahiert, der Äther von den Auszügen abdestilliert und der allmählich kristallinisch erstarrende Rückstand nach dem Abpressen der fraktionierten Kristallisation aus heißem Alkohol unterworfen. Das hierbei sich zuerst ausscheidende Para-Cotoin bildet blaßgelbe, sublimierbare, bei 152° schmelzende, neutral reagierende, geschmacklose Blättchen. In Wasser ist es schwer löslich, leicht löslich in Äther, Chloroform und siedendem Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit gelbbrauner Farbe. Beim Kochen mit Kalilauge

liefert das Para-Cotoin farblose, bei 82 bis 83° schmelzende, nach Cumarin riechende Blättchen von Acetopiperon (Para-Cumarhydrin): $C^9H^8O^3$ oder $C^6H^3{<}{}^{O}_{O}{>}CH^2-CO-CH^3$, sowie Para-Cotoinsäure: $C^{12}H^{10}O^5$, eine gelbe, amorphe, bei 108° schmelzende Masse. Beim Schmelzen mit Kalihydrat resultiert als Hauptprodukt Piperonylsäure: $C^8H^6O^4$ (s. S. 1140).

Das **Leucotin:** $C^{17}H^{16}O^5$, wird nach O. Hesse[1]) dem kristallinischen Gemenge obiger Stoffe, deren Hauptmenge es bildet, durch wenig Eisessig entzogen. Es kristallisiert in weißen, leichten, bei 97° schmelzenden, neutral reagierenden Prismen, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelgelber, konzentrierte Salpetersäure mit blaugrüner Farbe. Durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat werden gebildet Benzoesäure, Protocatechusäure, Ameisensäure, Cotogenin: $C^{16}H^{15}O^6$, welches in gelblichen, bei 210° schmelzenden Tafeln kristallisiert und mit Protocatechyl-Trimethylphloroglucin: $C^6H^2(O.CH^3)^3-CO.C^6H^3(OH)^2$, identisch ist, sowie flüchtiges, bei 51 bis 52° schmelzendes Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$, welches mit Trimethylphloroglucin: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, identisch ist.

Hydrocotoin: $C^{15}H^{14}O^4$ oder $(1)\ C^6H^5-CO-C^6H^2\begin{matrix}O.CH^3\ (2)\\ O.CH^3\ (4)\\ OH\ \ (6)\end{matrix}$, Methylcotoin, Trioxybenzophenondimethyläther, Benzoyl-Dimethylphloroglucin, bildet blaßgelbe, große, bei 98° schmelzende Prismen, welche leicht in Äther und Chloroform löslich sind. Konzentrierte Salzsäure spaltet beim Erhitzen auf 140° Benzoesäure und Chlormethyl ab.

Protocotoin: $C^{16}H^{14}O^6$ oder $CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3-CO-C^6H^2{OH \atop (O.CH^3)^2}$, Piperonyl-Dimethylphloroglucin, kristallisiert in hellgelben, monoklinen, bei 141 bis 142° schmelzenden Prismen, welche in Alkohol schwerer löslich sind als die Kristalle des Hydrocotoins. Eisenchlorid ruft in der verdünnt-alkoholischen Lösung, ebenso wie in der des Hydrocotoins, eine rotbraune Färbung hervor. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 löst das Protocotoin mit blaugrüner Farbe. Konzentrierte Salzsäure spaltet beim Erhitzen Chlormethyl und Protocatechusäure ab.

Methyl-Hydrocotoin: $C^{16}H^{16}O^4$ oder $C^6H^5-CO-C^6H^2(O.CH^3)^3$, Dimethylcotoin, Benzoyl-Trimethylphloroglucin (früher Dibenzoylhydrocoton genannt), kristallisiert in weißen, wetzsteinförmigen, bei 113° schmelzenden, destillierbaren Prismen, die sich leicht in kochendem Alkohol, Äther und Chloroform lösen. Schmelzendes Kalihydrat spaltet es in Benzoesäure und Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$ (s. oben).

Methyl-Protocotoin: $C^{17}H^{16}O^6$ oder $CH^2{<}{}^{O}_{O}{>}C^6H^3-CO-C^6H^2(O.CH^3)^3$, Piperonyl-Trimethylphloroglucin (früher Oxyleucotin genannt), bildet große, weiße, bei 133,5° schmelzende Prismen, die unlöslich in Kali- und Natronlauge, schwer löslich in kaltem Äther und Chloroform, leicht löslich in kochendem Alkohol und Eisessig sind. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit blaugrüner Farbe. Schmelzendes Kalihydrat zerlegt es in Hydrocoton: $C^9H^{12}O^3$ (s. oben), und Protocatechusäure. Brom spaltet das Methyl-Protocotoin in Chloroformlösung in Tribromhydrocoton: $C^9H^9Br^3O^3$ (Schmelzp. 145°), und Piperonylsäure (s. S. 1140).

---

[1]) Nach Ciamician und Silber ist das Leucotin nur ein Gemisch aus Methyl-Hydrocotoin und Methyl-Protocotoin.

Cotellin: $C^{20}H^{20}O^6$, ist neben Benzoesäure-Methyläther in einer der echten Cotorinde sehr ähnlichen, jedoch cotoinfreien Cotorinde von O. Hesse aufgefunden worden. Dasselbe bildet vierseitige, glasglänzende, bei 169° schmelzende Doppelpyramiden, welche ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Eisessig sind.

Pseudodicotoin: $C^{25}H^{20}O^7$, welches nach O. Hesse auch in der echten Cotorinde vorkommen soll, wird als eine Verbindung von Cotoin und Oxyphenylcumalin bezeichnet (?). Über das Lantoin: $C^{26}H^{20}O^7$, und über das Acotoin: $C^{30}H^{26}O^7$, kristallisierbare Verbindungen, die nach O. Hesse ebenfalls in der echten Cotorinde enthalten sein sollen, liegen bisher keine näheren Angaben vor.

Das Cotoin und Para-Cotoin sind als Mittel gegen Diarrhöe und *Cholera nostras* empfohlen worden. Das gleiche ist der Fall bei dem durch Einwirkung von Formaldehyd auf Cotoin dargestellten Methylendicotoin: $CH^2(C^{14}H^{11}O^4)^2$, **Fortoin.** Dasselbe bildet gelbe, bei 211 bis 213° schmelzende Kristalle von zimtartigem Geruch, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Kalilauge und in Eisessig sind.

Das ätherische Öl der Para-Cotorinde ist ein farbloses, angenehm riechendes Liquidum von 0,9275 spez. Gew. Dasselbe enthält Cadinen: $C^{15}H^{24}$ (s. S. 1297), und Methyleugenol.

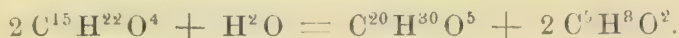
Athamantin: $C^{24}H^{30}O^7$, findet sich in der Wurzel und in den Samen (nicht in den Blättern) von *Athamanta Oreoselinum s. Peucedanum Oreoselinum* (Schnedermann, Winckler). Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Wurzel oder der Same mit Alkohol ausgezogen, der Verdunstungsrückstand der filtrierten Auszüge mit der 8 fachen Menge Äther aufgenommen, diese Lösung mit Tierkohle entfärbt und alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die hierbei zurückbleibende, allmählich körnig-kristallinisch erstarrende Masse ist durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Athamantin kristallisiert in weißen, glänzenden Nadeln, zuweilen auch in großen, farblosen Säulen oder Quadratoktaedern. Es riecht, namentlich beim Erwärmen, ranzig seifenartig und zeigt einen ranzigen, etwas bitteren Geschmack. Es schmilzt bei 79°. In Wasser ist es nicht löslich, leicht löslich aber in Alkohol und Äther, sowie in fetten und ätherischen Ölen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom oder durch Kochen mit starker Salzsäure wird es in Oreoselon: $C^{14}H^{12}O^4$ (s. Peucedanin), und Valeriansäure: $C^5H^{10}O^2$, gespalten. Die gleiche Spaltung wird durch wässerige, ätzende Alkalien bewirkt:



$$C^{24}H^{30}O^7 + H^2O = C^{14}H^{12}O^4 + 2\,C^5H^{10}O^2.$$

Laserpitin: $C^{15}H^{22}O^4$, kommt in der weißen Enzianwurzel, der Wurzel von *Laserpitium latifolium* (1,5 Proz.) vor (Feldmann). Behufs Gewinnung dieses Bitterstoffes erschöpft man die zerkleinerte Wurzel in der Wärme mit Petroleumäther, befreit die filtrierten Auszüge durch Destillation von dem größten Teil des Lösungsmittels und überläßt den Rückstand in flachen Gefäßen der Kristallisation. Durch Absaugen und Pressen des sich abscheidenden Kristallbreies und Umkristallisieren aus siedendem Petroleumäther ist das Rohlaserpitin leicht zu reinigen. Das Laserpitin bildet große, farblose, glänzende, monokline Kristalle, welche bei 118° schmelzen. Es ist unlöslich in Wasser, verdünnten Ätzalkalien und Säuren, leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. In Alkohol ist es etwas schwerer löslich als in letzteren Lösungsmitteln; Petroleumäther löst es nur beim Sieden. Die alkoholische Lösung besitzt bitteren Geschmack. Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit kirschroter Farbe gelöst. Beim Kochen

mit alkoholischer Kalilösung zerfällt das Laserpitin in amorphes Laserol: $C^{20}H^{30}O^5$, und in Angelicasäure: $C^5H^8O^2$ (R. Külz):



$$2\,C^{15}H^{22}O^4 + H^2O = C^{20}H^{30}O^5 + 2\,C^5H^8O^2.$$

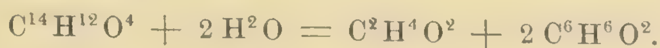
Pimpinellin: $C^{13}H^{10}O^5$, der Bitterstoff der Wurzel von *Pimpinella saxifraga* (0,5 Proz.), bildet farblose, seidenglänzende, bei 119° schmelzende Nadeln von scharfem, brennendem Geschmack. Pimpinellin löst sich in reiner Schwefelsäure mit lauchgrüner Farbe.

Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extrakt der Pimpinellawurzel mit Wasser verdünnt und das Gemisch mit Kalilauge neutralisiert. Das hierdurch ausgeschiedene Produkt wird hierauf gesammelt, alsdann mit starkem Alkohol ausgezogen und der Rückstand des eingedampften Alkoholauszuges mit Äther erschöpft. Die nach Verdunstung des Äthers restierende braune Masse wird hierauf mit Petroleumäther gewaschen und alsdann aus starkem Alkohol umkristallisiert. Das auf diese Weise erhaltene Rohpimpinellin wird hierauf abgepreßt und nacheinander aus siedendem Petroleumäther und aus Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, umkristallisiert (G. Heut). Rascher läßt sich das Pimpinellin erhalten, wenn man 5 kg Pimpernellenwurzel mit 12 kg Benzol heiß erschöpft, den Auszug bis auf 500 g abdestilliert, denselben dann mit 1 kg Petroleumäther versetzt und das Gemisch in den Eisschrank stellt (J. Herzog, V. Hâncu).

Das Pimpinellin enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^3$. Dasselbe scheint den Charakter eines Lactons zu besitzen. Durch Einwirkung von H^2O^2 in alkalischer Lösung wird das Pimpinellin in eine sublimierbare, bei 220° schmelzende Säure $C^6H^3O^3(CO.OH)^3$ verwandelt, die aus heißem Wasser in langen Nadeln kristallisiert (J. Herzog, V. Hâncu).

Peucedanin: $C^{14}H^{11}O^3.OCH^3$, ist zu etwa 2 Proz. in der Wurzel von *Peucedanum officinale* enthalten (Schlatter, Bothe). Zur Darstellung erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei gelinder Wärme mit Alkohol von 90 Proz., befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol und überläßt den sirupartigen Rückstand der Kristallisation. Die nach längerem Stehen abgeschiedenen Kristalle werden durch Absaugen von Mutterlauge befreit, gepreßt, in Äther gelöst, die Lösung mit Petroleumäther versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen oder sie werden direkt aus siedendem Petroleumäther umkristallisiert.

Das Peucedanin bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Säulen oder konzentrisch gruppierte Nadeln, welche bei 108° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig aufgenommen. In heißem Alkohol und in Äther ist es leicht löslich. Die alkoholische Lösung besitzt einen aromatischen, brennenden Geschmack. Versetzt man eine heiße, konzentrierte, alkoholische Lösung des Peucedanins mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, so erstarrt die Mischung unter Entwickelung von Chlormethyl: CH^3Cl, alsbald zu einem Kristallbrei von Oreoselon: $C^{14}H^{11}O^3.OH$ (Angelicasäure wird hierbei nicht gebildet). Letzteres bildet feine, glänzende, bei 177° schmelzende Nadeln, welche schwerer löslich sind, als die des Peucedanins. Wird das Oreoselon mit Kalihydrat geschmolzen, so wird es in Essigsäure und Resorcin: $C^6H^6O^2$, gespalten (Hlasiwetz, Weidel):



$$C^{14}H^{12}O^4 + 2\,H^2O = C^2H^4O^2 + 2\,C^6H^6O^2.$$

Peucedanin liefert unter den gleichen Bedingungen nur wenig Resorcin. Konzentrierte Salpetersäure führt das Peucedanin, je nach der Art der Einwirkung, in einen Salpetrigsäureäther, das sogenannte Nitrooreoselon:

$C^{14}H^{11}(NO^2)O^4$, Styphninsäure (s. S. 1109) und Oxalsäure über. Brom verwandelt das in Chloroform gelöste Peucedanin, ebenso wie das Oreoselon, in Monobromoreoselon: $C^{14}H^{11}BrO^4$; letzteres bildet farblose, bei 141° schmelzende Blättchen. Wird Oreoselon mit Phenylhydrazin auf 100° erhitzt, so resultiert ein in gelben, bei 194° schmelzenden Blättchen kristallisierendes Phenylhydrazon: $C^{14}H^{12}O^3:N^2H.C^6H^5$ (Jassoy, Haensel).

Als Bestandteile des Imperatoriarhizoms sind von J. Herzog und D. Krohn: Ostruthin, Oxypeucedanin, Ostruthol und Osthol isoliert worden.

Ostruthin: $C^{18}H^{19}O^2.OH$ (Imperatorin), findet sich (0,6 Proz.) in jungen, ein- bis zweijährigen Imperatoriarhizomen (von *Imperatoria Ostruthium*). Zur Gewinnung desselben erschöpft man die zerkleinerten Wurzeln bei 50 bis 60° mit Alkohol von 85 bis 90 Proz., destilliert von den Auszügen zwei Drittel ab und verdunstet den Rückstand bis zur dicken Extraktkonsistenz. Letzteres Extrakt wird alsdann mit einem Gemisch von 3 Tln. Äther und 1 Tl. Petroleumäther so oft extrahiert, als davon noch etwas aufgenommen wird, und die erhaltenen Lösungen werden hierauf mit so viel Petroleumäther versetzt, als hierdurch noch braune, schmierige Massen ausgeschieden werden. Die filtrierte Lösung liefert beim freiwilligen Verdunsten gelbe, mit etwas Harz gemengte Kristalle von Ostruthin. Nach dem Absaugen auf porösen Gipsplatten werden die Kristalle in Äther gelöst, die Lösung wird zur Entfernung des Harzes mit Petroleumäther bis zur bleibenden Trübung versetzt und nach der Klärung von neuem der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Ostruthin scheidet sich aus Äther in derben, blaßgelben, glänzenden, triklinen Kristallen ab, die bei 119° schmelzen. In Wasser ist es unlöslich, wenig löslich in Benzol und Petroleumäther, leicht löslich in Äther und Alkohol. Die alkoholische Lösung zeigt, namentlich auf Zusatz von etwas Wasser, prachtvoll blaue Fluoreszenz. Von Wasser, dem einige Tropfen Kalilauge zugesetzt sind, wird es zu einer blau fluoreszierenden Flüssigkeit gelöst, aus der jedoch schon durch Kohlensäure unverändertes Ostruthin wieder abgeschieden wird. Mit Salzsäure und Bromwasserstoffsäure liefert es kristallisierbare Verbindungen. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es neben kohligen Massen geringe Mengen von Resorcin: $C^6H^6O^2$, Essigsäure und Buttersäure. Durch Einwirkung von heißer Salpetersäure wird Styphninsäure (s. S. 1109) gebildet. Beim Erhitzen mit Säureanhydriden wird in dem Ostruthin ein Wasserstoffatom durch Säureradikale ersetzt. Brom führt es in Chloroformlösung, bei Gegenwart von $NaHCO^3$, in Tribromostruthin: $C^{18}H^{19}Br^3O^3$, über, welches durch Umkristallisation aus Äther in farblosen, glänzenden, bei 168° schmelzenden Kristallen resultiert (Gorup-Besanez, Jassoy).

Oxypeucedanin: $C^{13}H^{12}O^4$, findet sich in dem Imperatoriarhizom zu 1,3 Proz., in der Wurzel von *Peucedanum officinale* zu 0,3 Proz. Zu dessen Darstellung extrahiert man 10 kg zerkleinerte *Rhizoma Imperatoriae* mit 25 Liter siedenden Benzols, destilliert den Auszug bis auf 800 g ab und fügt dann 3 kg Petroleumäther zu. Beim ruhigen Stehen scheidet sich hierdurch eine dickflüssige, zum Teil kristallinische Masse aus, die nach Zusatz eines gleichen Volums Äther Oxypeucedanin in reichlicher Menge abscheidet. Letzteres ist hierauf nach dem Absaugen nacheinander aus Aceton, Alkohol, und Chloroform umzukristallisieren. Aus den Mutterlaugen des Oxypeucedanins scheidet sich allmählich Ostruthol (0,3 Proz.) aus, welches durch Umkristallisation aus siedendem Benzol zu reinigen ist. Die vom Oxypeucedanin und Ostruthol abgegossene Petroleumätherlösung wird zur Ge-

winnung des Osthols (0,1 Proz.) noch mit so viel Petroleumäther versetzt, bis keine Ausscheidung mehr erfolgt und die klare Flüssigkeit alsdann der freiwilligen Verdunstung überlassen. Hierbei scheidet sich zunächst das Osthol aus, welches durch Umkristallisation aus Alkohol gereinigt werden kann. Das Ostruthin bleibt in geringer Ausbeute in den Mutterlaugen.

Das Oxypeucedanin bildet farblose, lichtbrechende, bei 142° schmelzende Kristalle, welche schwer löslich in siedendem Äther, leichter löslich in siedendem Alkohol, Benzol, Chloroform und Aceton sind. Dasselbe bildet mit HCl, HBr und HJ Additionsprodukte. Werden letztere Verbindungen mit Eisessig und Zinkstaub erhitzt, so entsteht ein mit dem Oxypeucedanin isomeres Produkt, welches in langen, bei 145° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Die gleiche Verbindung entsteht beim Kochen von Oxypeucedanin mit Schwefelsäure von 10 Proz. Durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in Acetonlösung geht das Oxypeucedanin in die Verbindung $(C^{13}H^{13}O^{4})^{2}$ über; weiße, kurze, bei 203 bis 205° schmelzende Nadeln. Gegen verdünnt alkoholische Kalilauge verhält sich das Oxypeucedanin wie das Lacton einer schwachen Säure.

Ostruthol: $C^{24}H^{24}O^{8}$, kristallisiert in weißen, seidenglänzenden, bei 134,5° schmelzenden Nadeln, die schwer löslich in siedendem Äther, leichter löslich in Alkohol und in Benzol sind. Gegen Kalilauge zeigt das Ostruthol den Charakter eines Lactons.

Osthol: $C^{15}H^{16}O^{3}$, bildet lange, weiße, bei 83 bis 84° schmelzende Kristalle, die leicht löslich in siedendem Alkohol und Petroleumäther sind. Dasselbe enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^{3}$. Mit HCl liefert es ein Additionsprodukt. Gegen Kalilauge verhält es sich wie ein Lacton (Herzog, Krohn).

Ostin: $C^{15}H^{14}O^{3}(OH)^{2}$, nennt E. Merck einen Bitterstoff, welcher neben Ostruthin usw. in dem Rhizom von *Imperatoria Ostruthium* vorkommt. Zu dessen Darstellung schüttelt man den ätherischen Auszug des mit Alkohol bereiteten Wurzelextraktes (s. Ostruthin) mit verdünnter Natronlauge aus. Beim Ansäuern der letzteren scheidet sich das Ostin kristallinisch ab. Das Ostin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, schwach gelben, bei 199 bis 200° schmelzenden Nadeln. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber, beim Erwärmen in Rot übergehender Farbe. Herzog und Krohn konnten das Ostin nicht aus dem Imperatoriarhizom isolieren.

Das **Angelicin:** $C^{18}H^{30}O$, welches neben ätherischem Öl, Harz, Rohrzucker, Angelicasäure usw. in sehr geringer Menge in der Angelicawurzel enthalten ist, ist nach Brimmer identisch mit dem Hydrocarotin (s. dort).

Nepodin: $C^{18}H^{16}O^{4}$, soll sich neben Chrysophansäure (s. S. 1253) in der Wurzel von *Rumex Nepalensis* und *R. palustris* finden. Zur Darstellung desselben wird das Ätherextrakt mit Kalkmilch gekocht, die filtrierte Lösung mit Salzsäure übersättigt und das ausgeschiedene Nepodin aus einem Gemisch von Petroleumäther und Benzol umkristallisiert. Goldgelbe, bei 158° schmelzende Nadeln oder Blättchen, die sich ziemlich leicht in Äther und in Alkohol lösen. In der alkoholischen Lösung ruft wenig Eisenchlorid eine grüne Färbung hervor (O. Hesse).

Die Wurzel von *Rumex obtusifolius* soll Chrysophansäure (Rumicin) und Lapodin: $C^{18}H^{16}O^{5}$, gelbe, bei 206° schmelzende Nadeln enthalten (O. Hesse).

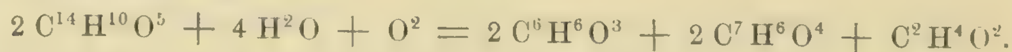
Das **Cimicifugin** des Handels ist ein Gemisch von verschiedenen, in dem Rhizom von *Cimicifuga racemosa* enthaltenen Bitterstoffen, Harzen usw.

Finnemore fand im wässerigen Auszuge des Alkoholextrakts der Droge Salicylsäure und Isoferulasäure. Die aus dem ätherischen Auszuge dieses Extrakts isolierte kristallinische Substanz: $C^{14}H^{22}O^{4} + H^{2}O$, liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure $CH^{3}J$. Der Chloroformauszug enthält zwei kristallisierbare Verbindungen, von denen die eine bei 244°, die andere bei 218 bis 220° schmilzt. Die erstere Verbindung: $C^{15}H^{24}O$, kristallisiert wasserhaltig. Diese drei kristallisierbaren Stoffe lösen sich in den organischen Lösungsmitteln und in reiner Schwefelsäure mit grünlicher Fluoreszenz.

Gentisin: $C^{14}H^{10}O^{5}$ oder $C^{13}H^{5}O^{2}(OH)^{2}(O.CH^{3})$ (Gentianin, Gentiansäure), kommt in der Enzianwurzel, der Wurzel von *Gentiana lutea*, in geringer Menge (0,1 Proz.) vor. Zur Darstellung dieser Verbindung entzieht man der gepulverten Enzianwurzel durch mehrtägiges Macerieren mit kaltem Wasser das Gentiopikrin, extrahiert alsdann den wieder getrockneten Rückstand mit starkem Alkohol, konzentriert den alkoholischen Auszug bis zur Sirupdicke, verdünnt mit Wasser, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Äther und kristallisiert ihn endlich aus kochendem Alkohol um. Das Gentisin bildet blaßgelbe, glänzende, bei 267° schmelzende, geruch- und geschmacklose Nadeln von neutraler Reaktion. Über 250° erhitzt, sublimieren sie teilweise ohne Zersetzung. Das Gentisin erfordert zur Lösung 5000 Tle. kalten, 3580 Tle. kochenden Wassers, 455 Tle. kalten absoluten Alkohols, 62,5 Tle. siedenden absoluten Alkohols und 2000 Tle. Äther. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das Gentisin, unter Abspaltung von $CH^{3}J$, in

Gentiseïn: $C^{13}H^{8}O^{5} + 2H^{2}O$ oder $C^{6}H^{3}.OH \begin{matrix} -O- \\ \\ CO \end{matrix} C^{6}H^{2}(OH)^{2} + 2H^{2}O$, über.

Letzteres kristallisiert aus verdünntem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln, welche bei 315° schmelzen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid geht das Gentiseïn in Triacetylgentiseïn: $C^{13}H^{5}O^{2}(O.C^{2}H^{3}O)^{3}$, über; weiße, bei 226° schmelzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Gentisin in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, Oxysalicylsäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$ (Gentisinsäure, s. S. 1191), und Essigsäure:



$$2C^{14}H^{10}O^{5} + 4H^{2}O + O^{2} = 2C^{6}H^{6}O^{3} + 2C^{7}H^{6}O^{4} + C^{2}H^{4}O^{2}.$$

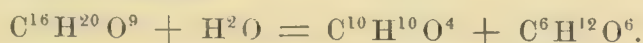
Durch Kochen äquivalenter Mengen von Phloroglucin und Gentisinsäure mit Essigsäureanhydrid wird Gentiseïn: $C^{13}H^{8}O^{5}$, gebildet, welches nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids und Erhitzen des Rückstandes auf einer kleinen Flamme in kleinen, gelben Nadeln sublimiert. Wird alsdann dieses Gentiseïn (1 Mol.) mit Kalihydrat (1 Mol.) und Jodmethyl (1 Mol.) in methylalkoholischer Lösung mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt, so geht dasselbe in Gentisin: $C^{13}H^{7}O^{4}.OCH^{3}$, über (Kostanecki, Tambor).

Gentiopikrin: $C^{16}H^{20}O^{9}$, Enzianbitter, welches neben Gentisin in der frischen Enzianwurzel enthalten ist, wird aus dem mit 70 proz. Weingeist bereiteten Extrakt der frischen Wurzeln gewonnen. Beim Trocknen der Enzianwurzeln verschwindet das Gentiopikrin zum weitaus größten Teil infolge Einwirkung der in der Wurzel enthaltenen Enzyme: Invertin, Emulsin und Oxydasen. Ähnlich liegen die Verhältnisse auch bei der Wurzel von *Chlora perfoliata*, sowie der Wurzel und dem blühenden Kraut von *Gentiana pneumonanthe*, die ebenfalls Gentiopikrin enthalten (Bourquelot). Zur Darstellung des Gentiopikrins wird jenes Extrakt der frischen Enzianwurzel in 3 Tln. Wasser gelöst, die Lösung mit gekörnter Tierkohle zweimal behandelt und dieser nach dem Waschen mit kaltem Wasser der aufgenommene Bitterstoff durch kochenden Alkohol von 80 Proz. entzogen. Von dem filtrierten

Auszug wird alsdann der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Wasser vermischt und die vom ausgeschiedenen Harz abfiltrierte Flüssigkeit einige Stunden lang im Wasserbade mit geschlämmtem Bleioxyd digeriert. Hierauf verdünnt man die Masse mit Wasser, filtriert heiß, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff, verdunstet es zum Sirup und schüttelt diesen mit wenig Äther. Die nach 24 Stunden kristallinisch erstarrte Masse wird alsdann gepreßt und aus heißem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle umkristallisiert (Kromayer). Nach Bourquelot und Hérissey kann das Gentiopikrin auch durch Eintragen der zerschnittenen frischen Enzianwurzel in siedenden Alkohol gewonnen und aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform durch Überschichten mit Äther kristallisiert werden.

G. Tanret läßt die 17 proz. wässerige Lösung des aus frischer Enzianwurzel bereiteten alkoholischen Extrakts 25 bis 30 mal mit dem gleichen Gewicht Essigäther ausschütteln, die Auszüge dann konzentrieren und abkühlen. Der hierbei ausgeschiedene Sirup erstarrt an der Luft kristallinisch und ist hierauf zunächst aus heißem, absolutem Alkohol, und schließlich aus Essigäther umzukristallisieren. 1 kg trockenes Enzianextrakt liefert 70 bis 140 g Gentiopikrin.

Das Gentiopikrin bildet farblose, neutral reagierende, stark bitter schmeckende Nadeln, welche $^1/_2$ Mol. Kristallwasser enthalten. An der Luft verwittert es. Wasserfrei, aus absolutem Alkohol kristallisiert, schmilzt es bei 191°, wasserhaltig bei 122°. In Wasser (1 : 4) und verdünntem Alkohol ist es leicht löslich, schwerer löst es sich in absolutem Alkohol (1 : 54), gar nicht in Äther. Linksdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es in der Kälte ohne Färbung; bei gelindem Erwärmen tritt jedoch eine schön carminrote Färbung auf. Durch Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Traubenzucker und kristallisierbares, in kaltem Wasser schwer lösliches Gentiogenin: $C^{10}H^{10}O^4$ (G. Tanret):

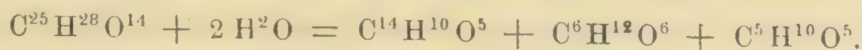


$$C^{16}H^{20}O^9 + H^2O = C^{10}H^{10}O^4 + C^6H^{12}O^6.$$

Das Gentiogenin bildet kleine, nicht bitter schmeckende, bei 185° schmelzende Nadeln. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid liefert es die in gelben Nadeln kristallisierende, bei 325° schmelzende Verbindung $C^{20}H^{18}O^7$, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig $ZnCl^2$ dagegen Tetraacetylgentiogenin: $C^{10}H^6(O.C^2H^3O)^4$, vom Schmelzp. 207 bis 210°.

Das Gentiopikrin wird nach G. Tanret in der Enzianwurzel von zwei anderen Glycosiden, dem Gentiin und dem Gentiamarin, begleitet.

Das **Gentiin:** $C^{25}H^{28}O^{14}$, bildet sehr kleine, gelbliche, bei 274° schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol von 90 Proz. (1 : 450) sind. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit grüner Farbe; Eisenchlorid färbt es schwarzgrün. Durch längeres Erhitzen mit Schwefelsäure von 4 Proz. wird das Gentiin gespalten in Gentienin: $C^{14}H^{10}O^5$, Traubenzucker und Xylose:



$$C^{25}H^{28}O^{14} + 2\,H^2O = C^{14}H^{10}O^5 + C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^5.$$

Das Gentienin kristallisiert aus siedendem Alkohol in gelben, bei 225° schmelzenden, sublimierbaren Nadeln.

Gentiamarin: $C^{16}H^{22}O^{10}$ oder $C^{16}H^{20}O^{10}$, ist ein amorphes, in Wasser und in Alkohol sehr leicht lösliches Pulver von bitterem Geschmack. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure von 4 Proz. wird es gespalten in Traubenzucker und einen braunen, in Wasser unlöslichen Stoff.

Gentiol: $C^{30}H^{45}(OH)^3$, kommt neben einem blauen Farbstoff, Traubenzucker, Fruchtzucker und anderen Verbindungen (s. unten) in den blauen

Blumenblättern von *Gentiana verna* vor (Goldschmiedt, Jahoda). Zur Gewinnung des Gentiols extrahiert man diese Blumenblätter mit Alkohol von 80 Proz., dampft diese Auszüge zur Extraktkonsistenz ein und behandelt das Extrakt mit Wasser. Das Ungelöste wird hierauf in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Tierkohle entfärbt und einer wiederholten fraktionierten Kristallisation unterworfen. Das Gentiol scheidet sich hierbei als ein weißes, amorphes, bei 215 bis 219° schmelzendes Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, leichter löslich in heißem Alkohol ist. Aus heißem Alkohol scheidet sich das Gentiol zunächst in gelatinösen Flocken ab.

Nach dem Gentiol scheiden sich weiße, bei 115 bis 117° schmelzende Blättchen einer Verbindung der Formel $C^{38}H^{64}O^{3}$ aus, sowie geringe Mengen eines gelblichen, gegen 240° schmelzenden, amorphen Pulvers.

Helenin: $C^{15}H^{20}O^{2}$ oder $C^{14}H^{20}\left\langle\begin{matrix}O\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right.$ (Alantcampher, Isoalantolacton), findet sich neben ätherischem Öl, Inulin, Alantol: $C^{10}H^{16}O$, und Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^{2}$, in der Wurzel von *Inula Helenium*. Zur Darstellung des Helenins kocht man die frische Wurzel mit Alkohol von 80 Proz. aus, vermischt das heiße Filtrat mit dem 3- bis 4fachen Volum Wasser und überläßt die Mischung der Kristallisation. Die nach 24stündigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle sind durch wiederholte Umkristallisation aus heißem, absolutem Alkohol zu reinigen. Das Helenin bildet farblose, geruchlose, neutral reagierende, bei 115° schmelzende Nadeln von fadem Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen. Brom, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kalihydrat usw. verwandeln es in wenig charakterisierte, harzartige Produkte. Durch Erwärmen mit Natronlauge geht das Helenin in das Natriumsalz der Isoalantonsäure: $C^{15}H^{22}O^{3}$, über; letztere bildet weiße, bei 114° schmelzende Nadeln, die beim Schmelzen wieder in Helenin (Isoalantolacton) verwandelt werden. Natriumamalgam verwandelt das Isoalantolacton in das bei 166° schmelzende Hydroisoalantolacton: $C^{15}H^{22}O^{2}$, welches durch Einwirkung von Natronlauge in das Natriumsalz der Hydroisoalantonsäure: $C^{15}H^{24}O^{3}$, übergeführt wird. Letztere schmilzt bei 122 bis 123° (Kallen, Sprinz).

Alantol: $C^{10}H^{16}O$, ist ein pfefferminzartig riechendes, gegen 200° siedendes Öl, welches beim Erhitzen mit $P^{2}S^{5}$ Cymol: $C^{10}H^{14}$, liefert.

Alantsäureanhydrid: $C^{15}H^{20}O^{2}$ oder $C^{14}H^{20}\left\langle\begin{matrix}O\\ \cdot\\ CO\end{matrix}\right.$ (Alantlacton[1]). Bei der Destillation der Alantwurzel mit Wasserdämpfen resultiert eine weiße, kristallinische Masse, welche im wesentlichen aus einem Gemenge von Alantol und Alantsäureanhydrid besteht. Preßt man diese Masse zwischen Fließpapier, so wird das Alantol aufgesogen, während das Alantsäureanhydrid zurückbleibt. Durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol scheidet sich letzteres in farblosen, bei 76° schmelzenden Nadeln von schwachem Geruch und Geschmack ab. Es sublimiert schon bei gelindem Erwärmen und siedet unter teilweiser Zersetzung bei 275°. Bei einem Druck von 10 mm destilliert es ohne Zersetzung bei 192°. In Wasser ist es wenig, in Alkohol und Äther dagegen sehr leicht löslich. Durch Erwärmen mit verdünnter Kalilauge und Zersetzen des gebildeten Kalisalzes mit Salzsäure geht das Alantsäureanhydrid in die in feinen, bei 94° schmelzenden Nadeln kristallisierende Alantsäure:

[1]) Das Helenin des Handels.

$C^{15}H^{22}O^3$ (Alantolsäure), über. Dieselbe ist in kaltem Wasser wenig löslich, leichter löst sie sich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und in Äther. Sie ist eine einbasische und zweiatomige Säure. Wird die heiße, wässerige Lösung der Alantsäure mit einigen Tropfen einer Mineralsäure versetzt, so scheidet sich sofort Alantsäureanhydrid aus.

In ätherischer bzw. alkoholischer Lösung verbindet sich das Alantsäureanhydrid mit 1 bzw. 2 Mol. HCl und HBr zu kristallisierbaren Additionsprodukten. Durch Reduktion mit Natriumamalgam wird das Alantsäureanhydrid in Hydroalantlacton: $C^{15}H^{22}O^2$, übergeführt; weiße, bei 123° schmelzende Nadeln. Bei der Destillation mit P^2O^5 liefert das Alantsäurelacton flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{12}H^{16}$ und $C^{13}H^{16}$, unter 10 mm Druck bei 132° bzw. 152° siedend; bei der Destillation mit Zinkstaub entstehen Propylen: C^3H^6, Naphtalin: $C^{10}H^8$, und flüssige Kohlenwasserstoffe der Formel $C^{11}H^{16}$ und $C^{12}H^{18}$, unter 10 mm Druck bei 93° bzw. 122° siedend (Bredt, Posth).

Columbin: $C^{21}H^{22}O^7$ nach Boedecker, $C^{21}H^{24}O^7$ nach Hilger, $C^{28}H^{30}O^9$ nach Ulrich, kommt zu 0,8 Proz. in der Columbowurzel, der Wurzel von *Cocculus palmatus s. Jatrorrhiza palmata*, vor. Um es darzustellen, zieht man die Wurzel mit heißem Alkohol aus, engt die Auszüge bis auf $^1/_3$ oder $^1/_4$ ein und überläßt die Flüssigkeit zur Kristallisation einige Tage der Ruhe, oder man nimmt den Verdunstungsrückstand jener Auszüge mit Wasser auf und schüttelt die trübe, dickflüssige Lösung mit Äther aus. Zweckmäßiger ist es, die Columbowurzel direkt mit siedendem Äther wiederholt zu extrahieren. Das beim freiwilligen Verdunsten der ätherischen Auszüge sich ausscheidende Columbin wird durch Umkristallisation aus siedendem, absolutem Äther gereinigt. Das Columbin kristallisiert in weißen, durchscheinenden, bei 182° schmelzenden, geruchlosen, bitter schmeckenden, rhombischen Säulen oder Nadeln von neutraler Reaktion. Es löst sich kaum in Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Äther, leicht in siedendem Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter Farbe. Bei längerem Kochen mit Salzsäure von 15 Proz. wird das Columbin in eine gelblichbraune, amorphe Masse verwandelt, während die Lösung grünblaue Fluoreszenz annimmt. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das Columbin in Diacetylcolumbin: $C^{28}H^{28}(C^2H^3O)^2O^9$, verwandelt; weiße, bei 218° schmelzende Nadeln. Durch dreistündiges Kochen von 2 g Columbin mit 0,5 g Kalihydrat und 10 ccm Wasser wird Columbosäure: $C^{14}H^{16}O^5$, gebildet. Dieselbe bildet rosettenförmig gruppierte, bei 220° schmelzende Kriställchen, die in heißem Wasser und in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Das Columbin addiert 8 Atome Brom (Frey).

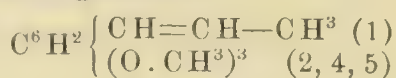
Als **Columbosäure** wird von Boedecker eine wenig charakterisierte, amorphe, strohgelbe Verbindung von bitterem Geschmack und saurer Reaktion bezeichnet, welche neben Columbin in der Columbowurzel enthalten sein soll. Diese Verbindung ist nach den Untersuchungen von Ulrich und von Feist jedoch nicht präexistierend in der Columbowurzel enthalten. Dagegen konnte K. Feist aus der Columbowurzel, neben Columbin, noch einen zweiten, bei 246° schmelzenden Bitterstoff isolieren, der in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich ist.

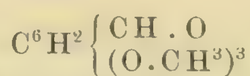
Plumbagin wird der Wurzelrinde von *Plumbago europaea* durch Äther entzogen. Zur Darstellung versetzt man den ätherischen Auszug mit Wasser, destilliert den Äther ab und kristallisiert die beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung sich abscheidenden Kristalle aus Alkohol oder Äther um. Es bildet kleine, gelbe, prismatische Kristalle von neutraler Reaktion und süßlichem, hinterher brennend scharfem Geschmack. Es ist wenig löslich in Wasser,

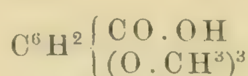
leicht löslich in Alkohol und Äther (Dulong). Nach Greshoff ist das Plumbagin identisch mit dem Ophioxylin, welches neben einem, durch Salpetersäure blutrot gefärbt werdenden Alkaloide in der Rinde von *Rauwolfia serpentina* enthalten ist.

Asaron: $C^{12}H^{16}O^{3}$ oder $C^{6}H^{2}\begin{cases} C^{3}H^{5} \\ (O.CH^{3})^{3} \end{cases}$ (Asarin, Asarumcampher), ist neben ätherischem Öl zu etwa 1 Proz. in der Wurzel von *Asarum europaeum* und von *A. arifolium* (nicht in *Asarum canadense*) enthalten (Graeger, Petersen, Miller u. a.). Auch in der Kalmuswurzel (Thoms) und in einigen Maticoblättersorten kommt Asaron vor (Schimmel & Co.). Zur Gewinnung desselben wird die frische Haselwurzel mit Wasser der Destillation unterworfen; das Asaron findet sich alsdann teils im Retortenhalse, teils in dem auf dem wässerigen Destillat schwimmenden Öl, aus welchem es sich nach einigen Tagen abscheidet. Durch Abpressen und Umkristallisieren aus Alkohol oder durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser kann das Rohasaron gereinigt werden. Das Asaron bildet durchsichtige, farblose, bei 61° schmelzende, monokline Kristalle, welche wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löslich sind. An der Luft erhitzt, verbreitet es stechende, zum Husten reizende Dämpfe; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert es zum Teil unzersetzt. Die alkoholische Lösung des Asarons färbt sich beim längeren Kochen zunächst gelb und dann blutrot. Schwefelsäure, Chromsäure, Chlor usw. verwandeln das Asaron in harzartige Produkte, Salpetersäure in Oxalsäure. Beim Erwärmen mit starker Salzsäure tritt eine Violettfärbung auf.

Mit Brom verbindet sich das Asaron, gelöst in Chloroform, zu dem kristallinischen Bromid: $C^{12}H^{16}Br^{2}O^{3}$. Tropft man eine Lösung von 40 g $KMnO^{4}$ in 750 ccm Wasser in eine fast kochende Lösung von 10 g Asaron in 450 ccm Wasser, so wird Asaronsäurealdehyd: $C^{10}H^{12}O^{4}$ (seidenglänzende, bei 114° schmelzende, sublimierbare Nadeln), und Asaronsäure: $C^{10}H^{12}O^{5}$ (farblose, in kaltem Wasser schwer lösliche, bei 144° schmelzende, bei 300° siedende Nadeln), gebildet:


Asaron


Asaronsäurealdehyd

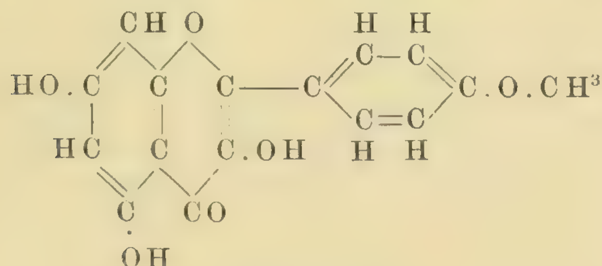

Asaronsäure.

Durch Erhitzen mit Ätzkalk geht die Asaronsäure in den Methyläther des Oxyhydrochinons: $C^{6}H^{3}(O.CH^{3})^{3}$, über, eine bei 245 bis 247° siedende Flüssigkeit (Will). Wird letztere Verbindung, gelöst in Benzol, mit Blausäure und Aluminiumchlorid versetzt und durch diese Mischung bei 40 bis 50° 4 Stunden lang Chlorwasserstoffgas geleitet, so wird Asaronsäurealdehyd zurückgebildet. Durch 7stündiges Erhitzen von Asaronsäurealdehyd mit Propionsäurealdehyd und Natriumpropionat wird Asaron gebildet (Gattermann).

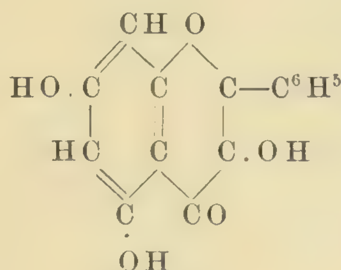
Kämpferid: $C^{16}H^{12}O^{6} + H^{2}O$ findet sich neben Galangin: $C^{15}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, Galanginmethyläther: $C^{15}H^{9}(CH^{3})O^{5}$, und Alpinin: $C^{17}H^{12}O^{6} + H^{2}O$ (?), in der Galangawurzel, der Wurzel von *Alpinia Galanga* (E. Jahns Testoni). Zur Darstellung dieser Verbindungen wird die Galangawurzel mit Alkohol von 90 Proz. erschöpft, der Alkohol von den Auszügen abdestilliert, der honigdicke Rückstand wiederholt mit Äther ausgeschüttelt, von diesen Auszügen der Äther abdestilliert und der Rückstand nach dem Vermischen mit wenig Wasser der Kristallisation überlassen. Der nach einigen Tagen entstandene Kristallbrei wird alsdann mit dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, gepreßt, die zurückbleibende Masse mit kaltem Alkohol von 50 Proz. angerührt, abermals abgesogen und gepreßt. Das etwa 0,3 bis 0,5 Proz. der angewendeten

Wurzelmenge betragende Rohprodukt ist hierauf zunächst aus Alkohol von 90 Proz. und dann aus der 30- bis 40fachen Menge siedenden Alkohols von 75 Proz. umzukristallisieren. Beim Erkalten letzterer Lösung scheidet sich fast nur Kämpferid aus, wogegen Alpinin, Galangin und Galanginmethyläther in Lösung bleiben. Letztere Verbindungen scheiden sich aus, wenn die zum Kochen erhitzte Mutterlauge mit $^1/_5$ ihres Gewichts heißen Wassers versetzt wird. In den letzten Mutterlaugen befinden sich noch beträchtliche Mengen von Galangin. Alpinin kann von Galangin durch wiederholte Umkristallisation aus heißem, absolutem Alkohol, in welchem das letztere schwer löslich ist, getrennt werden. Die vollständige Reinigung der Einzelbestandteile geschieht durch Umkristallisieren aus Alkohol von 90 Proz.

Das Kämpferid: $C^{15}H^9O^5.OCH^3 + H^2O$, Trioxy-Methoxyflavon[1]), kristallisiert in schwefelgelben, flachen, bei 121 bis 122° schmelzenden Nadeln, welche fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol, Äther und Eisessig sind. Aus siedendem Methylalkohol kristallisiert das Kämpferid, dessen Schmelzpunkt Ciamician und Silber bei 227 bis 229° fanden, mit 1 Mol. $CH^3.OH$. Kalter Alkohol von 90 Proz. löst $^1/_{400}$ seines Gewichts. Ätzende Alkalien, Ammoniak und konzentrierte Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe, letztere Lösung zeigt nach einiger Zeit blaue Fluoreszenz. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Kämpferids olivengrün; Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch dasselbe in der Wärme reduziert. Mit Baryum, Calcium und Blei liefert es amorphe, schwer lösliche Verbindungen. Durch Oxydation mit Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. wird es in Anissäure (s. S. 1186) und Oxalsäure, durch Schmelzen mit Kalihydrat in Anissäure, Phloroglucin und Glycolsäure verwandelt. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht Kämpferid, durch Umwandlung der Gruppe $O.CH^3$ in OH, in **Kämpferol:** $C^{15}H^{10}O^6$, Tetraoxyflavon, über.



Kämpferid



Galangin.

Das Kämpferol: $C^{15}H^{10}O^6 + H^2O$, findet sich in geringer Menge im Javaindigo. Dasselbe entsteht bei der hydrolytischen Spaltung des Camphe-

---

[1]) Das **Flavon:** $C^{15}H^{10}O^2$ oder $C^6H^4\left<\begin{matrix}O\text{——}C.C^6H^5\\ \quad\;\; \|\\ CO\text{—}CH\end{matrix}\right.$, die Grundsubstanz des Kämpferids, Galangins, Chrysins, Quercetins, Fisetins, Apigenins und anderer gelb gefärbter Verbindungen, bildet farblose, bei 97° schmelzende Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe; die Lösung zeigt bläuliche Fluoreszenz. Das Flavon läßt sich unzersetzt destillieren. Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt es in Salicylsäure und Acetophenon einerseits und in Benzoesäure und Ortho-Oxyacetophenon andererseits.

Zur Darstellung des Flavons wird Ortho-Oxyacetophenon (siehe S. 1141) durch Einwirkung von Benzaldehyd und Natronlauge in Oxybenzal-Acetophenon: $C^6H^4\left<\begin{matrix}OH\\ CO—CH=CH.C^6H^5\end{matrix}\right.$, verwandelt, dieses in ein Acetylderivat übergeführt und dessen Dibromadditionsprodukt schließlich mit alkoholischer Kalilauge behandelt (Kostanecki).

ritins und eines in den Blüten von *Delphinium consolida* und *D. zalil* enthaltenen Glycosids (A. G. Perkin), sowie des Robinins (Waliaschko). Synthetisch wird das Kämpferol erhalten, indem Aceto-Dimethylphloroglucin: $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^2—CO—CH^3$, mit Anisaldehyd, bei Gegenwart von Natronlauge, behandelt und das hierbei gebildete Kondensationsprodukt alsdann 24 Stunden mit alkoholischer Schwefelsäure von 10 Proz. erhitzt wird. Das hierdurch durch Ringschluß gebildete Trimethoxy-Flavanon: $C^{15}H^9(O.CH^3)^3O^2$, wird hierauf in eine Nitrosoverbindung verwandelt, diese mit Schwefelsäure von 10 Proz. in Eisessiglösung gekocht und das hierbei erhaltene Trimethoxy-Oxyflavon: $C^{15}H^6(OH)(O.CH^3)^3O^2$, schließlich durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure entmethyliert und hierdurch in Tetraoxyflavon oder Kämpferol übergeführt (Kostanecki, Lampe, Tambor).

Das Kämpferol bildet hellgelbe, bei 276 bis 277° schmelzende Nadeln, die sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und in Kalilauge sind. Eisenchlorid ruft eine schwarzgrüne Färbung hervor.

Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Kämpferol Para-Oxybenzoesäure und Phloroglucin. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Tetraacetylkämpferol schmilzt zunächst bei 120°, wird dann beim weiteren Erhitzen wieder fest, um bei 180° von neuem zu schmelzen.

Das **Galangin:** $C^{15}H^{10}O^5 + \frac{1}{2}C^2H^5.OH$, Trioxyflavon, scheidet sich aus absolutem Alkohol in hellgelben, verwitternden, bei 217 bis 218° schmelzenden Tafeln oder Säulen aus. Aus Alkohol von 60 bis 80 Proz. kristallisiert es mit 1 Mol. H^2O in luftbeständigen Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, schwer löslich in Benzol und Chloroform, leicht löslich in Äther. An Alkohol von 90 Proz. erfordert es bei 15° 68 Tle., an absolutem Alkohol 34 Tle. zur Lösung. Gegen ätzende Alkalien, Schwefelsäure, Eisenchlorid, Silberlösung und alkalische Kupferlösung verhält es sich ähnlich wie das Kämpferid. Seine Lösung in Schwefelsäure zeigt jedoch keine Fluoreszenz. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,18 und schmelzendes Kalihydrat erzeugen Benzoesäure und Oxalsäure. Das in farblosen Nadeln kristallisierende Triacetylgalangin schmilzt bei 140 bis 142°. Synthetisch ist das Galangin, unter Anwendung von Aceto-Dimethylphloroglucin und Benzaldehyd als Ausgangsmaterial, in einer ähnlichen Weise dargestellt worden wie das Kämpferol (s. oben).

Galanginmethyläther: $C^{15}H^9(CH^3)O^5$, kristallisiert aus Methylalkohol in hellgelben, quadratischen, gegen 300° schmelzenden Tafeln, die sich in Kalilauge mit intensiv gelber, in Schwefelsäure mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz lösen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Galangin gebildet.

Alpinin: $C^{17}H^{12}O^6 + H^2O$ (?), bildet hellgelbe, bei 172 bis 174° schmelzende Nadeln, die dem Kämpferid sehr ähnlich sind. Nach Testoni besteht das Alpinin nur aus einem Gemisch von Kämpferid und Galangin.

Aus dem ätherischen Öle der Wurzel von *Kaempferia Galanga* isolierten Schimmel & Co. den Äthyläther der Para-Methoxyzimtsäure: $C^6H^4<^{O.CH^3}_{CH=CH—CO.OC^2H^5}$; große, bei 50° schmelzende, glänzende Kristalle. In dem ätherischen Öl der Wurzel von *Alpinia Galanga* (s. S. 1384) soll nach Ultée auch Campher und Zimtsäuremethyläther enthalten sein.

Kawawurzelbestandteile. Die Kawawurzel, *Piper methysticum*, enthält nach Winzheimer 5,3 Proz. Harze, 0,3 Proz. Methysticin, 0,268 Proz. Pseudo-Methysticin, 0,184 Proz. Yangonin, 0,022 Proz. Alkaloide, 0,69 Proz. Glycoside, Zucker und andere nicht näher charakterisierte Bestand-

teile. Das Harzgemisch setzt sich aus 23 Proz. freien Harzsäuren und aus 77 Proz. Harzsäureestern (Resenen) zusammen.

Zur Darstellung der in der Kawawurzel enthaltenen Bitterstoffe werden die bei der Verdunstung des alkoholischen Auszuges derselben gewonnenen Kristallgemische aus heißem Aceton umkristallisiert. Hierbei scheidet sich zunächst das Yangonin, dann das Methysticin und zuletzt das Pseudo-Methysticin aus.

Methysticin oder **Kawahin:** $C^{15}H^{14}O^{5}$ oder



$$CH^2\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!C^6H^3-CH=CH-CH=CH-CO-CH^2-CO.OCH^3.$$

Das Methysticin wird durch Umkristallisieren aus Eisessig leicht farblos erhalten. Aus Methylalkohol scheidet es sich in feinen, weichen Nadeln, aus Aceton in glasglänzenden, harten, sechsseitigen Säulen aus. Es schmilzt bei 135 bis 137°. In Wasser ist das Methysticin unlöslich, leichter wird es von Alkohol, Aceton und Äther gelöst. Reine Schwefelsäure löst es mit rotvioletter Farbe. Durch Kochen mit Kalilauge wird es in Methysticinsäure: $C^{14}H^{12}O^{5}$, verwandelt, welche in gelblichen, seidenglänzenden, bei 184° unter Gasentwickelung (CO^2) schmelzenden, in Alkohol schwer löslichen Nadeln kristallisiert. $KMnO^4$ führt in alkalischer Lösung die Methysticinsäure in Piperonylsäure (s. S. 1140) über. Wird Methysticin eine Viertelstunde lang mit der 40fachen Menge Salzsäure von 4 Proz. gekocht, so resultiert Methysticol: $C^{13}H^{12}O^{3}$, welches aus Alkohol in flachen, bei 94° schmelzenden Prismen kristallisiert und mit Phenylhydrazin ein bei 152° schmelzendes Phenylhydrazid liefert (Pomeranz). Das Methysticol ist identisch mit dem Piperonylenaceton: $CH^2\!<\!{}^{O}_{O}\!>\!C^6H^3-CH=CH-CH=CH-CO-CH^3$ (Winzheimer).

Pseudo-Methysticin: $C^{15}H^{14}O^{5}$, ist zur Reinigung zunächst aus Vierfach-Chlorkohlenstoff und alsdann aus Benzol oder Methylalkohol umzukristallisieren. Dasselbe bildet gelblichweiße, mattglänzende, bei 113 bis 114° schmelzende Blättchen, welche wesentlich leichter löslich sind als die Kristalle des Methysticins. Reine Schwefelsäure löst es ebenfalls mit rotvioletter Farbe. Durch Einwirkung von kalter alkoholischer Kalilauge geht das Pseudo-Methysticin in das Kaliumsalz der Methysticinsäure über. Das Pseudo-Methysticin ist daher ebenso wie das Methysticin als der Methyläther der Methysticinsäure anzusprechen (Winzheimer).

Yangonin: $C^{15}H^{14}O^{4}$ oder $(CH^3.O)^2C^{12}H^8\!\left\langle{}^{CO}_{O}\right.$, ist zur Reinigung aus Essigäther, unter Anwendung von Tierkohle, umzukristallisieren. Dasselbe kristallisiert in fast ungefärbten, stark lichtbrechenden, bei 153 bis 154° schmelzenden Prismen, die leicht löslich sind in warmem Alkohol, Aceton, Essigäther und Eisessig, wenig löslich dagegen in Äther und Benzol. Reine Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge geht das Yangonin in das Kaliumsalz der Yangonasäure: $C^{14}H^{14}O^{5}$, über. Letztere kristallisiert in hellgelben, bei 126° schmelzenden Nadeln. Beim Schmelzen spaltet die Yangonasäure CO^2 ab und geht dabei in Yangonol: $C^{13}H^{14}O^{3}$, über; strohgelbe, bei 92° schmelzende Blättchen (Winzheimer).

Cascarillin: $C^{12}H^{18}O^{4}$, der Bitterstoff der Cascarillrinde, wird erhalten, indem man den heiß bereiteten wässerigen Auszug der Rinde mit Bleiacetat fällt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, es alsdann mittels Tierkohle entfärbt und zum Sirup eindampft. Die hieraus sich allmählich ausscheidenden kristallinischen Massen sind hierauf mit kaltem Alkohol zu

waschen und endlich aus siedendem Alkohol umzukristallisieren. Das Cascarillin bildet kleine, weiße, nadelförmige, bei 205° schmelzende Kristalle von sehr bitterem Geschmack. In Wasser, Chloroform und kaltem Alkohol (1:30) ist es schwer löslich, in Äther und siedendem Alkohol leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter Farbe auf (C. Mylius).

Quassiin: $C^{10}H^{12}O^3$ (nach Wiggers), $C^{31}H^{42}O^9$ (nach Christensen), $C^{30}H^{36}(CH^3)^2O^{10}$ (nach Oliveri), ist bis zu 0,10 Proz. in dem Quassiaholz, dem Holz von *Quassia amara*, enthalten. Um dasselbe darzustellen, dampft man den wässerigen Auszug des Holzes auf $^2/_3$ vom Gewicht des angewendeten Materials ein, fällt dann die Flüssigkeit mit Tanninlösung aus, rührt den ausgewaschenen Niederschlag mit Bleicarbonat an und verdunstet die Mischung im Wasserbade. Der Rückstand wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht, die alkoholische Lösung dann verdunstet und das ausgeschiedene Quassiin aus verdünntem Alkohol oder aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkristallisiert.

Das Quassiin bildet perlmutterglänzende, geruchlose, neutral reagierende, monokline Prismen von äußerst bitterem Geschmack, die bei 210 bis 211° schmelzen. Es löst sich schwer in Wasser (bei 15° nach Oliveri 1:400; nach Christensen 1:1500), leicht in Alkohol, Chloroform und Essigsäure. In Äther und in Petroleumäther ist das Quassiin schwer löslich. Auch von kaustischen Alkalien und von konzentrierten Säuren wird es gelöst, nicht dagegen von Alkalicarbonaten. Ob die wässerige Lösung Fehlingsche Kupferlösung reduziert, ist noch zweifelhaft. Beim 24 stündigen Erhitzen mit Schwefelsäure von 10 Proz. geht das Quassiin in Quassid: $C^{32}H^{40}O^9$, über. Letzteres ist amorph; es schmilzt bei 191 bis 194°. Wird Quassiin eine Stunde lang mit der 8fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Wasser und rauchender Salzsäure im Rohr erhitzt, so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl Quassiasäure: $C^{30}H^{38}O^{10} + H^2O$. Dieselbe bildet kleine, seidenglänzende, bei 244 bis 245° schmelzende Prismen, die sehr schwer in Wasser und in Alkohol löslich sind. Die Quassiasäure ist zweibasisch. Beim Erhitzen von Quassiin mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) und rotem Phosphor auf 250° entstehen β-Durol: $C^{10}H^{14}$, sowie ein Kohlenwasserstoff $C^{10}H^{16}$ (Siedep. 220 bis 240°) und andere Stoffe. Brom erzeugt in Chloroformlösung amorphes Tribromquassid: $C^{32}H^{37}Br^3O^9$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht das Quassiin in ein amorphes Anhydrid: $C^{32}H^{38}O^8$, über. Mit Phenylhydrazin und mit Hydroxylamin geht das Quassiin Verbindungen ein (Oliveri, Denaro).

Konzentrierte Schwefelsäure löst das Quassiin ohne Färbung; auf Zusatz von wenig Zucker tritt rötliche Färbung ein. Kochende Salpetersäure bildet Oxalsäure, schmelzendes Kalihydrat Protocatechusäure und Essigsäure. Die allgemeinen Alkaloidreagenzien liefern in der wässerigen Lösung des Quassiins Fällungen.

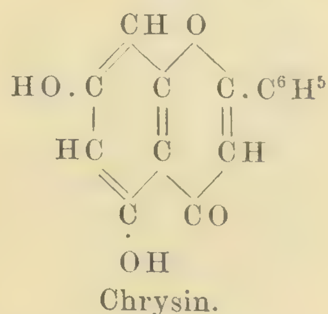
F. Massute isolierte aus dem jüngeren Holz von *Quassia amara* durch Umkristallisieren aus absolutem Alkohol vier Verbindungen, die sich in ihrer Löslichkeit und in ihrem Schmelzp.: 210 bis 211°, 215 bis 217°, 221 bis 226° und 239 bis 242°, voneinander unterschieden. Der bei 215 bis 217° schmelzende Bitterstoff entsprach in seiner Zusammensetzung der Formel $C^{35}H^{46}O^{10}$, der bei 221 bis 226° schmelzende der Formel $C^{37}H^{50}O^{10}$.

Aus dem Holz von *Picraena excelsa (Lignum Quassiae jamaicense)* gewann F. Massute zwei dem Quassiin nahestehende Bitterstoffe, ein Picrasmin vom Schmelzp. 204°: $C^{35}H^{46}O^{10}$, und ein Picrasmin vom Schmelzp. 209 bis 212°: $C^{36}H^{48}O^{10}$. Wird das Picrasmin vom Schmelzp 204° mit Salzsäure auf 100° erhitzt (s. Quassiin) so entsteht unter Abspaltung von Chlormethyl die

zweibasische Picrasminsäure: $C^{33}H^{42}O^{10} + 5H^2O$. Letztere kristallisiert in glänzenden, bei 230 bis 231° schmelzenden Prismen.

Quassol: $C^{40}H^{70}O$, findet sich nach E. Merck neben Quassiin in dem Quassiaholz. Dasselbe kann von dem Quassiin durch seine leichtere Löslichkeit in Äther und durch seine Unlöslichkeit in Natronlauge getrennt werden. Dasselbe bildet weiße, geschmacklose, bei 149 bis 151° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, mäßig leicht löslich in Äther und Chloroform sind. Die Chloroformlösung des Quassols ist linksdrehend. Wird diese Chloroformlösung mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, so nimmt erstere eine burgunderrote Farbe an.

Chrysin: $C^{15}H^{10}O^4$ (Chrysinsäure, Dioxyflavon), findet sich neben Tectochrysin: $C^{15}H^9(CH^3)O^4$, ätherischem Öl: $(C^5H^8)^n$, Populin, Salicin usw. in den Knospen von *Populus nigra*, *P. pyramidalis* und *P. balsamifera* (Piccard). Chrysin tritt auch auf bei der hydrolytischen Spaltung des Toringins (s. dort). Zur Darstellung dieser Verbindungen extrahiert man 100 Tle. frischer Pappelknospen mit Alkohol, fügt dem Auszug bei 70° eine alkoholische Lösung von 12 Tln. Bleizucker zu, filtriert die Mischung nach 24stündigem Stehen, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei und destilliert alsdann den Alkohol ab. Nach dem Erkalten gießt man die wässerige Flüssigkeit von der ausgeschiedenen harzigen Masse ab, löst hierauf letztere in wenig heißem Alkohol und stellt die Lösung zur Kristallisation beiseite. Das nach einigen Tagen ausgeschiedene Rohchrysin ist zur weiteren Reinigung zunächst mit wenig heißem, absolutem Alkohol zu waschen, dann mit Äther und Schwefelkohlenstoff von Fett und Harz, durch kochendes Wasser von Salicin und Populin und durch kochendes Benzol von Tectochrysin zu befreien. Nach dem Schmelzen bei 275°, wobei verschiedene Verunreinigungen verkohlt werden, wird endlich der Rückstand wiederholt aus siedendem Alkohol umkristallisiert. Das Chrysin kristallisiert in hellgelben, glänzenden, bei 275° schmelzenden, sublimierbaren Täfelchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Chloroform, Äther und Schwefelkohlenstoff, kaum löslich in Benzol sind. Von Alkohol erfordert es in der Kälte 180 Tle., bei Siedehitze 50 Tle. zur Lösung. In alkalischem Wasser ist es leicht löslich; Säuren scheiden es aus diesen Lösungen wieder ab, ebenso wird es von Chlorcalcium und Chlorbaryum daraus in Gestalt von salzartigen Verbindungen gefällt. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Chlor, Brom und Jod erzeugen in alkoholischer Lösung die kristallisierbaren Verbindungen $C^{15}H^8Cl^2O^4$, $C^{15}H^8Br^2O^4$ und $C^{15}H^8J^2O^4$. Konzentrierte Salpetersäure bildet Dinitrochrysin: $C^{15}H^8(NO^2)^2O^4$. Kochende konzentrierte Kalilauge zerlegt es in Phloroglucin: $C^6H^6O^3$, Benzoesäure und Essigsäure. Außer diesen Spaltungsprodukten tritt auch Acetophenon: $CH^3—CO—C^6H^5$, hierbei in geringer Menge auf. Synthetisch wird das Chrysin erhalten durch Einwirkung von Benzoesäureäther auf Aceto-Trimethylphloroglucin: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO—CH^3$, bei Gegenwart von metallischem Natrium, und Kochen des hierbei gebildeten Kondensationsproduktes mit starker Jodwasserstoffsäure (Kostanecki). Das Chrysin kommt durch die beistehende Formel zum Ausdruck.



Chrysin.

Tectochrysin: $C^{15}H^9(CH^3)O^4$ (Methylchrysin), kristallisiert aus seiner Lösung in Benzol (s. oben) in großen, gelben, bei 130° schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht löslich als Chrysin in Alkohol sind. Künstlich wird dasselbe erhalten durch Ein-

wirkung von Jodmethyl auf Chrysin in einer Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol.

Bitterstoffe der Ditarinde, der Rinde von *Echites scholaris s. Alstonia scholaris* (s. S. 1601). Zur Darstellung dieser Verbindungen extrahiert man die gepulverte Ditarinde mit Petroleumäther, destilliert letzteren nach Zusatz von Wasser von den Auszügen ab und kocht die zurückbleibende klebrige Masse wiederholt mit Alkohol aus. Der hierbei verbleibende elastische Rückstand enthält das Echikautschin, während das Echicerin, das Echitin, das Echiteïn und das Echiretin von dem Alkohol gelöst werden. Die weitere Trennung letzterer Verbindungen basiert auf ihrer verschiedenartigen Löslichkeit in Alkohol bzw. in Petroleumäther (O. Hesse, Jobst).

Echikautschin: $C^{25}H^{40}O^{2}$, ist eine bernsteingelbe, zähe, elastische Masse, welche unter 0^0 spröde und zerreiblich wird. Es löst sich nur in Spuren in heißem Alkohol, leicht jedoch in Chloroform, Äther, Petroleumäther und Benzol.

Echicerin: $C^{30}H^{48}O^{2}$, kristallisiert aus siedendem Alkohol in kleinen, sternförmig gruppierten, bei 157^0 schmelzenden Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol von 80 Proz. (1 : 1990 bei 15^0) sind. Äther, Petroleumäther, Chloroform und Benzol lösen es sehr leicht. Seine Lösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach rechts ab.

Echitin: $C^{32}H^{52}O^{2}$, bildet zarte, weiße, bei 170^0 schmelzende Blättchen. An Alkohol von 80 Proz. bedarf es bei 15^0 1430 Tle. zur Lösung. In Äther und Petroleumäther ist es schwerer löslich als das Echicerin. Seine Lösungen sind rechtsdrehend.

Echiteïn: $C^{42}H^{70}O^{2}$, scheidet sich aus starkem, heißem Alkohol in leichten, weißen, bei 190^0 schmelzenden Nadeln ab. Bei 15^0 löst es sich in 960 Tln. Alkohol von 80 Proz. Äther und Chloroform lösen es leicht auf, schwieriger Petroleumäther. Seine Lösungen drehen den polarisierten Lichtstrahl nach rechts.

Echiretin: $C^{35}H^{56}O^{2}$, ist eine amorphe, gelbliche, zerreibliche, bei 52^0 schmelzende Masse, welche leicht in Äther, Petroleumäther, Chloroform und heißem Alkohol löslich ist.

Betulin: $C^{36}H^{60}O^{3}$ (Betulacampher)[1], findet sich besonders in der äußeren hellen Korkschicht der Birkenrinde (10 bis 12 Proz.). Zu seiner Darstellung erschöpft man die zuvor mit Wasser extrahierte und wieder getrocknete Rinde mit kochendem Alkohol, versetzt die siedend heiß kolierten Auszüge mit alkoholischer Bleizuckerlösung, erhitzt von neuem zum Kochen und filtriert den Niederschlag heiß ab. Entbleit man alsdann das heiße Filtrat mittels Ammoniumcarbonat, so erstarrt die abermals filtrierte Flüssigkeit bei genügender Konzentration zu einem Kristallbrei von Betulin. Durch Abpressen und Umkristallisieren aus kochendem Alkohol ist letzteres leicht zu reinigen. Das Betulin bildet farblose, verfilzte, geruch- und geschmacklose, bei 251^0 schmelzende Nadeln, welche bei stärkerem Erhitzen nach Juchten riechende Dämpfe ausstoßen. Durch Erhitzen auf 120 bis 130^0 geht das Betulin in ein Anhydrid: $C^{36}H^{58}O^{2}$, über. In Wasser ist es unlöslich; zur Lösung erfordert es 148,5 Tle. kalten und 23,4 Tle. siedenden Alkohols von 98 Proz., 250,5 Tle. kalten und 32,5 Tle. siedenden Äthers, 113 Tle. kalten

[1]) Als Betulin wird auch ein rotbraunes Pulver bezeichnet, dessen Lösung in Glycerin und Alkohol kosmetischen Zwecken dienen soll. Dasselbe soll durch Auskochen von Birkenrinde mit Kalilauge und Versetzen des filtrierten Auszuges mit Salzsäure erhalten werden.

und 20 Tle. siedenden Chloroforms. Auch in siedendem Benzol und Eisessig ist es löslich, nur wenig jedoch in Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff. Durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,51 spez. Gew. geht das Betulin in die amorphe, vierbasische Betulinamarsäure: $C^{36}H^{52}O^{16}$, durch Einwirkung von Chromsäure in die amorphe, bei 195° schmelzende, dreibasische Betulinsäure: $C^{36}H^{54}O^{6}$, über (Hausmann).

Die **Betuloretinsäure:** $C^{36}H^{66}O^{5}$, welche als weißes Mehl die jungen Schößlinge der Birken und die obere Seite der jungen Birkenblätter bedeckt und die harntreibende Wirkung dieser Materialien bedingen soll, ist wenig bekannt (Kossmann).

Podocarpinsäure: $C^{17}H^{22}O^{3}$, bildet den Hauptbestandteil des Harzes, welches sich in alten Stämmen von *Podocarpus cupressina* als kristallinische Masse ausscheidet. Durch Lösen des Harzes in starkem Alkohol und Vermischen der Lösung mit Wasser scheidet sich die Podocarpinsäure in feinen, weißen, bei 187 bis 188° schmelzenden Nadeln aus. Die Säure ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, leicht löslich in Äther, Alkohol und Essigsäure. Rechtsdrehend. Salpetersäure führt sie in eine kristallisierbare Mono- und Dinitroverbindung: $C^{17}H^{21}(NO^{2})O^{3}$ und $C^{17}H^{20}(NO^{2})^{2}O^{3}$, konzentrierte Schwefelsäure in eine Monosulfosäure: $C^{17}H^{21}(SO^{3}H)O^{3}$, über. Bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes der Podocarpinsäure werden gebildet: Parakresol: $C^{7}H^{8}O$ (s. S. 1091), Carpen: $C^{9}H^{14}$ (Siedep. 155 bis 157°), Hydrocarpol: $C^{16}H^{20}O$ (Siedep. 220 bis 230°), und Methanthrol: $C^{15}H^{12}O$, ein phenolartiger, vielleicht vom Methylanthracen: $C^{15}H^{12}$, sich ableitender Stoff (Oudemans).

Micromerol: $C^{33}H^{51}O^{3}.OH + 2H^{2}O$, findet sich zu 0,25 Proz. in *Micromeria Chamissonis*, einer nordamerikanischen, arzneilich angewendeten Labiate, neben **Micromeritol:** $C^{30}H^{40}O^{2}(OH)^{2} + 2H^{2}O$ (0,05 Proz.), **Xanthomicrol:** $C^{15}H^{10}O^{4}(OH)^{2}$ (0,02 Proz.), Phytosterin (s. S. 740), Kohlenwasserstoffen: $C^{31}H^{64}$ und $C^{35}H^{72}$, pfefferminzartig riechendem ätherischen Öl und anderen Stoffen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das alkoholische Extrakt durch Destillation mit Wasserdämpfen von ätherischem Öl befreit und die wässerige, braun gefärbte Flüssigkeit, welche sich über dem hierdurch ausgeschiedenen Harz (H) befindet, mit Äther ausgeschüttelt. Das von dem Äther gelöste Xanthomicrol bildet gelbe, seidenglänzende, bei 225° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, löslich in Äther, wenig löslich in Chloroform sind. Beim Ausziehen des Harzes (H) mit Petroleumäther werden demselben Fette, die Kohlenwasserstoffe und das Phytosterin entzogen. Wird dasselbe alsdann mit Äther extrahiert, so nimmt dieser das Micromerol und das Micromeritol auf, von denen das erstere darin schwer, das letztere dagegen leicht löslich ist.

Das Micromerol bildet nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol farblose, bei 277° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heißem Alkohol, wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Natronlauge sind. Rechtsdrehend.

Das Micromeritol bildet farblose, zu Krusten vereinigte, bei 294 bis 296° schmelzende Nadeln, welche sich ähnlich wie das Micromerol verhalten, jedoch leichter löslich sind als dieses (Power, Salway).

Ob das Micromerol und das Micromeritol zu dem in *Lippia scaberrima Sander* enthaltenen einatomigen Alkohol, dem **Lippianol:** $C^{25}H^{36}O^{4}$, welcher in farblosen, bei 300° schmelzenden Nadeln kristallisiert, in Beziehung stehen, ist bisher nicht entschieden.

Pyrethrosin: $C^{34}H^{44}O^{10}$ (?), scheidet sich aus dem Ätherextrakt der Blüten von *Chrysanthemum cinerariaefolium* (Insektenpulver), nachdem dasselbe zum dünnen Sirup eingedampft ist, allmählich in Kristallen ab. Durch Umkristallisieren aus Äther oder Alkohol resultiert dasselbe in farblosen, bitter schmeckenden, langgestreckten rhombischen Oktaedern, die bei 188 bis 189° schmelzen. Das Pyrethrosin ist in Wasser unlöslich, schwer löslich in Äther und Petroleumäther, leicht löslich in Chloroform und in heißem Alkohol. Beim Erwärmen mit Salzsäure von 25 Proz. färbt sich das Pyrethrosin rot bis rotviolett, ebenso nimmt die Flüssigkeit eine violette Farbe an. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung ein gelber, flockiger, Fehlingsche Kupferlösung reduzierender Stoff ab. Das Pyrethrosin scheint nicht giftig zu sein (Thoms).

Die insektentötende Wirkung des Insektenpulvers scheint dem ätherischen Öl desselben zuzukommen. Über die flüchtige, kristallisierbare Chrysanthemumsäure und die nicht flüchtige, giftige Pyrethrotoxinsäure ist bisher nichts Näheres bekannt.

Anemonin: $C^{10}H^{8}O^{4}$, Anemonencampher, Pulsatillencampher, ist von Loewig, Weidmann, Fehling, Hanriot, Beckurts und H. Meyer untersucht. Das Anemonin scheint nicht fertig gebildet vorzukommen, sondern neben Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, und anderen Stoffen erst aus einer flüchtigen, scharfen, in ihrer Zusammensetzung nicht näher bekannten Verbindung, dem eigentlichen Anemonencampher, zu entstehen, welcher bei der Destillation verschiedener frischer Ranunculusarten mit Wasserdämpfen resultiert. Infolge dieses Zersetzungsprozesses verlieren die Anemonen und Ranunkeln auch beim Trocknen ihre Schärfe. Wird das frische Kraut von *Anemone pulsatilla*, *A. pratensis*, *A. nemorosa*, *Ranunculus flammula*, *R. bulbosus*, *R. sceleratus*, *R. acer*, *R. reptans*. *Clematis angustifolia* und *Cl. integrifolia* mit Wasser destilliert, das Destillat mit Äther geschüttelt und der Äther verdunstet, so verbleibt ein goldgelbes, neutral reagierendes Öl — Anemonöl —, von scharfem, die Augen heftig reizendem Geruch und brennendem Geschmack. Auf die Haut gebracht, erzeugt es Blasen. Durch Lösen mit Chloroform kann nach Beckurts das Anemonöl in eine feste, sehr harte, rhombische, über 300° sich zersetzende Kristalle bildende Verbindung, den eigentlichen Anemonencampher, übergeführt werden. Letzterer besitzt die gleiche physiologische Wirkung wie das Anemonöl. Bei längerer Aufbewahrung erstarrt das Anemonöl, indem sich gleichzeitig Isoanemonsäure und Anemonin, erstere als weißes Pulver, letzteres in Kristallen, abscheiden. Die gleiche Erscheinung tritt ein, wenn man das durch Kohobieren (s. S. 1280) konzentrierte wässerige Destillat jener Pflanzen oder den eigentlichen Anemonencampher wochenlang sich selbst überläßt. Beide Verbindungen können leicht durch Alkohol, in welchem nur das Anemonin, nicht dagegen die Isoanemonsäure löslich ist, getrennt werden (Beckurts).

Das Anemonin: $C^{10}H^{8}O^{4}$, bildet farblose, geruchlose, glänzende, rhombische Kristalle von neutraler Reaktion. Anfangs ist es geschmacklos, allmählich ruft es jedoch ein brennendes Gefühl hervor und übt ferner eine toxische Wirkung aus. In kaltem und heißem Wasser, sowie in Äther ist es wenig löslich; auch von kaltem Alkohol wird es nur wenig gelöst, reichliche Mengen aber von siedendem Alkohol und von Chloroform. Das Anemonin verflüchtigt sich beim Sieden mit Wasser; wird es für sich erhitzt, so schmilzt es bei 152° und entwickelt stechend riechende Dämpfe. Brom führt das Anemonin in Chloroformlösung in Tetrabromanemonin: $C^{10}H^{8}Br^{4}O^{4}$, über, welches aus Benzol in Oktaedern kristallisiert. Durch Zink und Salz-

säure wird letztere Verbindung in Hydroanemonin verwandelt. Große, bei 78° schmelzende Tafeln (aus Ligroin). Konzentrierte Schwefelsäure löst das Anemonin ohne Färbung und anfänglich auch ohne Zersetzung auf. Salpetersäure erzeugt Oxalsäure. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure oder beim Kochen mit wässerigen, ätzenden Alkalien oder alkalischen Erden wird es unter Wasseraufnahme in amorphe, in Wasser leicht lösliche Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^{6}$, übergeführt. Durch dreistündiges Erhitzen des Anemonins mit Essigsäureanhydrid auf 100° wird Isoanemonin: $C^{10}H^{8}O^{4}$, ein gelblichweißes, in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliches Pulver, gebildet. Phenylhydrazin und Hydroxylamin treten mit Anemonin in Reaktion. Silbernitrat-, Platinchlorid-, Goldchloridlösung, sowie Fehlingsche Kupferlösung werden durch Anemonin in der Wärme reduziert. Beim Kochen mit Bleioxyd und Wasser liefert das Anemonin anemonsaures Blei: $C^{10}H^{8}PbO^{5}$, welches in weißen Nadeln kristallisiert. Das Anemonin scheint das Anhydrid (Lacton) einer zweibasischen Ketonsäure zu sein. Bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung entstehen Bernsteinsäure und Oxalsäure. Wird Anemonin in alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure reduziert, so resultiert eine Äthylverbindung, die bei der Verseifung mit Salzsäure Anemonolsäure: $C^{8}H^{12}O^{4}(CO.OH)^{2}$, liefert. Letztere kristallisiert in farblosen, bei 152° schmelzenden Blättchen (H. Meyer).

Die Isoanemonsäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, ist ein weißes, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver von saurer Reaktion, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther ist. In Ammoniak, wässerigen, ätzenden Alkalien, Baryt- und Kalkwasser löst sie sich mit gelber Farbe unter Bildung salzartiger Verbindungen.

Anemonsäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$, findet sich neben Anemoninsäure: $C^{10}H^{12}O^{6}$ (s. oben), in den sirupartigen Mutterlaugen von der Reinigung des Rohanemonins. Sie entsteht beim Kochen des Anemonins mit Bleioxyd und Wasser (s. oben). Die Anemonsäure kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, bei 210° schmelzenden Nadeln.

Elaterin: nach Zwenger und nach Pollak $C^{20}H^{28}O^{5}$; nach H. Thoms $C^{22}H^{30}O^{6}$; nach Hemmelmayr $C^{24}H^{34}O^{6}$; nach A. Berg $\mathbf{C^{28}H^{38}O^{7}}$ (Elaterinsäureanhydrid), ist der wirksame Bestandteil des Elateriums, des eingetrockneten Saftes der Früchte von *Ecballium Elaterium*. Es wird dargestellt durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen, durch Schütteln mit Petroleumäther von Harz befreiten Lösung des Elateriums, oder durch Umkristallisieren des in Wasser unlöslichen Teils des Elateriums aus siedendem Alkohol oder aus heißer Essigsäure. Das Elaterin kristallisiert in farblosen, geruchlosen, glänzenden Tafeln oder Prismen, welche bei 222° schmelzen. Es besitzt einen scharfen, sehr bitteren Geschmack und übt drastische, stark purgierende Wirkungen auf den Organismus aus. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in kaltem und in heißem Alkohol (1 : 15 bzw. 1 : 2), schwer löslich in Äther (1 : 290). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter Farbe. Froehdesches Reagens wird durch Elaterin zunächst grün, dann braun, Vanadinschwefelsäure dagegen blau gefärbt (Johannson).

Nach Power und Moore ist die als Elaterin bezeichnete Verbindung nicht einheitlich, da dasselbe durch fraktionierte Kristallisation aus Alkohol in mindestens zwei anscheinend isomere Stoffe zerlegt werden kann. Das α-Elaterin bildet hexagonale, gegen 230° schmelzende, in Alkohol wenig lösliche Prismen. Dasselbe ist physiologisch indifferent und linksdrehend. Das β-Elaterin, welches nur in geringerer Menge in dem „Elaterin“ enthalten ist, kristallisiert in Tafeln, die bei 190 bis 195° schmelzen. Dasselbe

ist in Alkohol leicht löslich und ist der Träger der physiologischen Wirkung der Droge. Rechtsdrehend.

Wird das α-Elaterin, welches sich in geringer Menge auch in den Coloquinten findet, mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so geht es unter Abspaltung von Essigsäure in amorphes Elateridin: $C^{26}H^{38}O^7$, über. Bei längerer Einwirkung von Kalilauge wird das Elateridin in die damit isomere, ebenfalls amorphe Elaterinsäure verwandelt. Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung liefert die Elaterinsäure ein in farblosen, gegen 300° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Diketon, das Elateron: $C^{23}H^{30}O^5$. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das α-Elaterin Dimethylnaphtalin: $C^{10}H^6(CH^3)^2$.

Ob das Elaterin in den frischen Früchten von *Ecballium Elaterium* als solches bereits enthalten ist oder erst beim Eintrocknen des Milchsaftes durch Spaltung eines Glycosids gebildet wird, ist zweifelhaft.

Das in dem Elaterium neben Elaterin und Harz enthaltene glycosidartige Elateropikrin ist kaum bekannt. Das gleiche gilt von den übrigen Bestandteilen, welche nach Walz in *Ecballium Elaterium* enthalten sein sollen, dem Prophetin, dem Ecballin oder der Elaterinsäure, dem Elaterid und dem Hydroelaterin.

Antiarisbestandteile. Der Milchsaft des javanischen Giftbaumes, *Antiaris toxicaria*, als *Ipooh* oder *Upas Antiar* bezeichnet, welcher zur Darstellung von Pfeilgift verwendet wird, enthält Antiarol, kristallisiertes Antiarharz, α- und β-Antiarin und andere Stoffe (Mulder, de Vry, Ludwig, Kiliani u. a.).

Kiliani schüttelte zur Isolierung dieser Stoffe den Milchsaft 6 mal mit $^1/_3$ Vol. Äther (A), versetzte dann den wässerigen Rückstand mit dem gleichen Volum Alkohol von 95 Proz., befreite das Filtrat von dem hierdurch ausgeschiedenen Salpeter durch Abfiltrieren, sowie von Alkohol durch Destillation und fällte den Destillationsrückstand hierauf von neuem mit Alkohol. Hierdurch wurde abermals Salpeter abgeschieden. Das Filtrat davon wurde alsdann von neuem von Alkohol befreit, der Rückstand mit absolutem Alkohol versetzt und nach Filtration und Zusatz von Wasser der Kristallisation überlassen. Das ausgeschiedene Antiarin wurde schließlich durch Umkristallisieren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Tierkohle gereinigt.

Beim Abdestillieren der Ätherauszüge (A) scheidet sich Antiarharz aus, die darüberstehende Flüssigkeit liefert beim Verdunsten das Antiarol.

Antiarol: $C^9H^{12}O^4$ oder $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^3$, Trimethyl-Tetraoxybenzol (s. S. 1121), kristallisiert aus kochendem Wasser in farblosen Nadeln oder Blättchen, die bei 140° schmelzen. Das Antiarol ist leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und in Äther. Durch Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure geht es in das sublimierbare, bei 249° schmelzende Dimethyl-Dioxychinon: $C^6H^2O^2(O.CH^3)^2$, über (Kiliani).

Das Antiarharz: $C^{39}H^{56}O^2$, kristallisiert aus Äther und Methylalkohol oder beim Vermischen seiner Lösung in Petroleumäther mit absolutem Alkohol in seidenglänzenden, bei 176° schmelzenden Nadeln. Dasselbe besteht aus dem Zimtsäureäther des α-Amyrins (s. S. 1432) (Windaus, Welsch).

α-Antiarin: nach Kiliani $C^{27}H^{42}O^{10} + 4H^2O$, bildet den giftigen Bestandteil des Milchsaftes von *Antiaris toxicaria*. Zur Gewinnung desselben extrahiert man nach de Vry und Ludwig den nach dem Verdunsten des Milchsaftes verbleibenden Rückstand zunächst zur Entfernung von Wachs, Harz, α-Amyrin usw. mit Benzol und dann mit absolutem Alkohol. Der Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wird alsdann in heißem

Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig ausgefällt und das durch Schwefelwasserstoff entbleite Filtrat zur Kristallisation verdunstet (Ausbeute 4 Proz. des eingetrockneten Saftes). Das Antiarin bildet farblose, geruchlose, glänzende, neutral reagierende, bei 225° schmelzende, rautenförmige Blättchen von großer Giftigkeit. Es löst sich bei 22,5° in 254 Tln. Wasser, 70 Tln. Alkohol und 2792 Tln. Äther. An kochendem Wasser erfordert es 27,4 Tle. zur Lösung. Eisenhaltige Schwefelsäure löst das Antiarin mit goldgelber, bald in Gelbrot übergehender Farbe. Beim Kochen mit der 10fachen Menge einer Mischung aus 8 Tln. Alkohol von 50 Proz. und 2 Tln. Salzsäure von 1,19 spez. Gew. wird es in Antiarigenin: $C^{21}H^{30}O^4$, und Antiarose: $C^6H^{12}O^5$, gespalten: $C^{27}H^{42}O^{10} = C^{21}H^{30}O^5 + C^6H^{12}O^5$.

Das Antiarigenin kristallisiert aus verdünntem Methylalkohol in glänzenden, gegen 180° schmelzenden Nadeln. Die Antiarose ist sirupartig. Durch Brom wird sie zu dem in Prismen kristallisierenden Lacton der Antiaronsäure: $C^6H^{10}O^5$, oxydiert (Kiliani).

β-Antiarin: $C^{28}H^{38}O^{10} + 3\,H^2O$ (?), bildet Nadeln vom Schmelzp. 206,5°.

In dem Benzolauszug des eingetrockneten Milchsaftes von *Antiaris toxicaria* soll ein zweiter, durch Gerbsäure fällbarer, kristallisierbarer, bis jetzt nicht näher studierter Stoff, das Antiaretin (Opain), sowie eine amorphe, durch Gerbsäure nicht abscheidbare Verbindung, das Toxicarin, enthalten sein.

Ein dem Antiarin nahestehender Stoff scheint auch in der Rinde von *Streblus asper* vorzukommen.

Asclepion: $C^{20}H^{34}O^3$, findet sich in dem Milchsaft der *Asclepias syriaca*; nach dem Koagulieren des Eiweißes durch Erwärmen kann es demselben durch Extrahieren mit Äther entzogen werden. Es bildet weiße, geruch- und geschmacklose, blumenkohlartige, bei 104° schmelzende Massen, welche unlöslich in Wasser und Alkohol, leicht löslich in Äther sind (List). Das Asclepin (Asclepiadin, Cynanchin), der brechenerregend und purgierend wirkende Bitterstoff der Wurzel von *Cynanchum Vincetoxicum*, ist nur in Gestalt einer gelblichen, amorphen, bitter schmeckenden, hygroskopischen Masse bekannt, welche leicht in Wasser und in Alkohol löslich ist (Feneulle, Harnack).

Das **Cynanchol:** $C^{15}H^{24}O$, welches dem Milchsaft von *Cynanchum acutum* durch heißen Alkohol entzogen wird, bildet kleine, weiße, stark abfärbende, sternförmig gruppierte, bei 135 bis 145° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in siedendem Alkohol sind (Butlerow). Nach Hesse läßt sich das Cynanchol durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol von 93 Proz. in Cynanchocerin und Cynanchin trennen. Das Cynanchocerin bildet gelbe, bei 145 bis 146° schmelzende Nadeln, das Cynanchin breite, cholesterinähnliche, bei 148 bis 149° schmelzende Blätter. In Beziehung zu dem Cynanchol scheint das in den Früchten von *Morrenia brachystephana* vorkommende, bei 168° schmelzende Morrenol: $C^{15}H^{24}O$, zu stehen (Arata, Gelzer).

Bestandteile der Aristolochiawurzel. Die Wurzel von *Aristolochia argentina* enthält nach O. Hesse: Aristolochin, Aristinsäure, Aristidinsäure, Aristolsäure, Aristolin und Palmitinsäure-Phytosterin: $C^{26}H^{43}(C^{16}H^{31}O)O$. Zur Darstellung dieser Verbindungen erschöpft man die zerkleinerte Wurzel zunächst mit Äther (A) und hierauf mit Alkohol. Letzterer Auszug dient, nach dem Abdestillieren des Alkohols, zur Darstellung des Aristolochins, ersterer (A) zur Gewinnung der übrigen Bestandteile. Zur Gewinnung des Aristolochins versetzt man das mit Alkohol be-

reitete Extrakt mit Soda im Überschuß und schüttelt die Mischung mit Äther aus. Letzterer gibt alsdann an Weinsäurelösung das Aristolochin, ein bisher nicht näher untersuchtes Alkaloid, ab. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Aristolochin mit dunkelgrüner, bei Gegenwart einer Spur Eisenchlorid mit blaugrüner Farbe.

Zur Isolierung der übrigen Aristolochiabestandteile leitet man in den ätherischen Auszug (A) ammoniakhaltige Luft ein, bis keine Vermehrung des hierdurch erzeugten rotbraunen Niederschlages (N) mehr stattfindet. Das Filtrat hiervon schüttelt man hierauf mit einer Säure aus, um das Ammoniak zu entfernen, läßt es alsdann verdunsten und sammelt die beim starken Abkühlen des Verdunstungsrückstandes ausgeschiedenen kristallinischen Massen von Palmitinsäure-Phytosterin. Letzteres bildet kleine, bei 82° schmelzende, weiße Schuppen. Die Mutterlauge hiervon enthält das in Petroleumäther schwer lösliche, in kleinen, weißen, bei 265° schmelzenden Nadeln kristallisierende Aristolin: $C^{15}H^{28}O^{3}$.

Wird der Niederschlag (N) in heißem Eisessig gelöst, so scheidet sich beim Erkalten die Aristinsäure aus, während die nur in geringer Menge vorhandenen Säuren, die Aristidinsäure und die Aristolsäure, in der Mutterlauge verbleiben. Die Aristinsäure: $C^{18}H^{13}NO^{7}$, bildet kleine, grünlichgelbe, bei 275° schmelzende Blättchen, die in heißem Alkohol, Äther und Chloroform schwer löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie allmählich mit grüner Farbe. Die Aristidinsäure: $C^{17}H^{10}(CH^{3})NO^{7}$, welche etwas leichter löslich ist als die Aristinsäure, bildet grünlichgelbe, gegen 260° schmelzende Nadeln. Die Aristolsäure: $C^{15}H^{13}NO^{7}$, ist in heißem Alkohol leicht löslich; sie kristallisiert in orangeroten, zwischen 260 und 270° schmelzenden Nadeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst Aristidinsäure und Aristolsäure bei gelindem Erwärmen ebenfalls mit dunkelgrüner Farbe.

In naher Beziehung zu obigen Verbindungen scheint das von J. Pohl aus den Samen von *Aristolochia Clematitis* und aus den Wurzeln von *A. rotunda* und *A. longa* isolierte Aristolochin: $C^{32}H^{22}N^{2}O^{13}$ oder $C^{17}H^{11}NO^{7}$ (Aristolochiasäure), zu stehen. Letzteres kristallisiert aus Äther in kleinen, gelben Nadeln, die sich in konzentrierter Schwefelsäure ebenfalls mit grüner Farbe lösen.

Die von Walz, Chevallier, Frickhinger u. a. aus der Wurzel von *Aristolochia Clematitis* und *A. Serpentaria* isolierten Verbindungen, Aristochinsäure: $C^{11}H^{16}O^{3}$, Clematitin: $C^{9}H^{10}O^{6}$, Serpentarin, Aristolochiagelb usw., sind bisher wenig charakterisiert.

Die **Plumierasäure:** $C^{10}H^{10}O^{5}$, welche als Calciumsalz in dem Milchsaft von *Plumiera acutifolia* enthalten ist, bildet kleine, weiße, bei 139° schmelzende Kristalle, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in kochendem Wasser, Alkohol und Äther löslich sind. Beim stärkeren Erhitzen entwickelt sie Dämpfe eines schwer flüchtigen, zimtölartig riechenden Öls. Sie ist eine einbasische und vieratomige Säure, welche vielleicht zu der Zimtsäure in Beziehung steht. Durch Chromsäure wird sie zu Ameisensäure und einer kristallisierbaren und sublimierbaren Säure: $C^{9}H^{8}O^{4}$, oxydiert (Oudemans).

Die Rinde von *Plumiera acutifolia* soll nach Boorsma einen kristallisierbaren, in Wasser löslichen Bitterstoff, Plumierid: $C^{30}H^{40}O^{18} + H^{2}O$, enthalten; E. Merck erteilt dem bei 157 bis 158° schmelzenden Plumierid die Formel $C^{57}H^{72}O^{33} + H^{2}O$, beide Stoffe sind jedoch nach Franchimont identisch, und zwar Glycoside der Formel $C^{21}H^{26}O^{12}$. Der aus Wasser kristallisierte Plumierid enthält Kristallwasser und schmilzt bei 153°. Aus reinem Essigäther scheidet er sich wasserfrei in großen, farblosen, nicht schmelzenden

Kristallen aus. Beim Auflösen in Kalilauge geht der Plumierid in die kristallisierbare, nicht schmelzende Plumieridsäure über. Plumierid und Plumieridsäure liefern bei der hydrolytischen Spaltung Traubenzucker. *Plumiera lancifolia* soll nach Peckolt ein kristallinisches Glycosid: Agoniadin, nach Franchimont identisch mit Plumierid, *Plumiera drastica* ein energisches Purgans enthalten.

Arnicin: $C^{20}H^{30}O^4$ (Walz), kommt neben Glycerinäthern der Laurinsäure und Palmitinsäure, sowie einem bei 60° schmelzenden Kohlenwasserstoff, C^nH^{2n+2}, in den Blüten, weniger in der Wurzel der *Arnica montana* vor. Zur Darstellung desselben entfärbt man den weingeistigen Auszug der Arnicablüten mit Tierkohle, verdunstet die Flüssigkeit und nimmt den Rückstand mit Äther auf. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Gemisch von Arnicin und Fett wird alsdann durch wiederholtes Behandeln mit verdünntem Alkohol getrennt. Das Arnicin bildet eine gelbe, amorphe, scharf schmeckende Masse, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Äther löst. Auch in wässerigen Ätzalkalien und in Ammoniak ist dasselbe löslich.

Nach B. Börner kommt dem Arnicin, welches zu 4 Proz. in den Arnicablüten enthalten sein soll, die Formel $C^{12}H^{22}O^2$ zu; dasselbe soll sich aus Aceton als mikrokristallinische, gelbe, bei 40° schmelzende und bei 83° siedende Masse abscheiden. Nach T. Klobb scheint das Arnicin aus schwer verseifbaren Estern des Arnidiols zu bestehen.

Das Arnidiol: $C^{28}H^{44}(OH)^2$, Arnisterin, ist ein zweiatomiger Phytosterinalkohol. Zu dessen Darstellung zieht man die zuvor mit Petroleumäther erschöpften Arnicablumen mit siedendem Alkohol aus, engt diesen Auszug zur Extraktkonsistenz ein und löst den Rückstand in heißer Essigsäure. Beim Erkalten dieser Lösung scheiden sich zunächst die Kohlenwasserstoffe aus. Das Filtrat davon liefert dann allmählich das Arnidiol in flachen, rechtwinkligen oder hexagonalen, bei 250° schmelzenden Blättchen. Rechtsdrehend. Das Arnidiol zeigt die Farbenreaktionen des Phytosterins (T. Klobb).

Tanacetin: $C^{11}H^{16}O^4$, der Bitterstoff der Blüten von *Tanacetum vulgare*, wird aus letzteren ähnlich wie das Digitalin von Homolle (s. S. 1878) gewonnen. Es bildet nach Leroy gelblichweiße, geruchlose Warzen, nach Leppig eine amorphe, braune, hygroskopische, stark bitter schmeckende Masse, welche beim Erhitzen einen angenehmen, blütenartigen Geruch entwickelt. In Wasser ist es wenig löslich, leicht löslich in Äther, weniger leicht in Alkohol. Konzentrierte Schwefelsäure löst es allmählich mit blutroter Farbe. Die von Peschier als Tanacetsäure bezeichnete, in Nadeln kristallisierende Verbindung scheint kein chemisches Individuum zu sein.

Als Tanacetin-Riedel wird eine alkaloidartige, zu 0,04 Proz. in den Blüten von *Tanacetum vulgare* enthaltene Substanz bezeichnet. Dasselbe bildet eine ölige, in Wasser schwer, in Alkohol und in Äther leicht lösliche Flüssigkeit.

Absynthiin: $C^{40}H^{56}O^8 + H^2O$ (Kromeyer) oder $C^{16}H^{20}O^4 + H^2O$ (Luck), wird aus dem kurz vor der Blüte gesammelten Wermut dargestellt, indem man das Kraut mit Wasser auskocht, den geklärten etwas eingedampften Auszug mit konzentriertem Galläpfelaufguß versetzt, den entstehenden Niederschlag sammelt, mit Wasser wäscht und noch feucht mit geschlämmter Bleiglätte eintrocknet. Der zerriebene Rückstand wird alsdann mit Alkohol ausgekocht, von dem Auszug der Alkohol abdestilliert, der alkoholfreie Rückstand mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Bleiessig

ausgefällt. Beim Eindampfen des durch Schwefelwasserstoff entbleiten Filtrats scheidet sich das Absynthiin in öligen, beim Erkalten erstarrenden Tropfen ab. Zur weiteren Reinigung kann dasselbe in verdünnt-alkoholischer Lösung durch Tannin nochmals als gerbsaures Absynthiin gefällt und dieses nach dem Auswaschen abermals mit Bleiglätte zersetzt werden. Das Absynthiin ist eine amorphe oder undeutlich kristallinische, schwach gelbliche, neutral reagierende Masse von wermutartigem Geruch und intensiv bitterem Geschmack. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, auch von heißem Wasser wird es nur wenig gelöst; das nicht gelöste Absynthiin schmilzt in letzterem Fall zu einem durchsichtigen Öl zusammen. In Alkohol und in Äther ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 120 bis 125°. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Absynthiin mit bräunlicher, bald grünlichblau werdender Farbe; fügt man der Lösung einige Tropfen Wasser zu, so nimmt die Mischung eine dunkelblaue Färbung an.

O. Senger isolierte das Absynthiin, indem er Wermutkraut mit Äther extrahierte, diesen ätherischen Auszug mit Wasser ausschüttelte, die wässerige Lösung mit wenig frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd klärte und letztere dann von neuem mit Äther ausschüttelte. Auf diese Weise resultierte eine amorphe, gelbliche, bei 65° schmelzende, stark bitter schmeckende Masse der Formel $C^{15}H^{20}O^{4}$, welche in Wasser, Alkohol und Äther löslich war. Dieses Absynthiin erwies sich als ein Glycosid. Bourcet vermochte diese Verbindung in prismatische, bei 68° schmelzende Nadeln überzuführen. Adrian und Trillat haben aus Wermutkraut zwei kristallisierbare, von dem Absynthiin anscheinend verschiedene Bitterstoffe dargestellt. Das alkoholische Extrakt wurde zur Gewinnung dieser Stoffe in Chloroform gelöst, diese Lösung mit siedendem Alkohol verdünnt und mit Bleiacetat gefällt. Das Filtrat wurde hierauf mit Weinsäure versetzt, abermals filtriert, dann verdampft, der Rückstand mit Wasser gewaschen und getrocknet. Durch Lösen dieses Produktes in siedendem Benzol und Abkühlen dieser Lösung soll Anabsynthin: $C^{18}H^{24}O$, resultieren, welches aus heißem, verdünntem Alkohol in farblosen, prismatischen, bei 258 bis 259° schmelzenden, bitter schmeckenden Nadeln kristallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst Anabsynthin mit violettroter, allmählich in Blau übergehender Farbe. In den Benzolmutterlaugen soll sich noch ein in gelben, nicht bitter schmeckenden, bei 165° schmelzenden Nadeln kristallisierender Stoff $C^{52}H^{52}O^{20}$ (?) finden.

Cnicin: $C^{42}H^{56}O^{15}$ (Scribe), ist in den Blättern von *Cnicus benedictus* und von *Centaurea Calcitrapa* enthalten. Es wird aus der Abkochung jener Pflanzen durch Versetzen mit Bleiessig und Verdunsten des durch Schwefelwasserstoff entbleiten und durch Tierkohle entfärbten Filtrats gewonnen. Dasselbe bildet weiße, durchsichtige, seidenglänzende, geruchlose, stark bitter schmeckende Nadeln, welche wenig in Wasser und in Äther, reichlich in Alkohol löslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter, konzentrierte Salzsäure mit grüner Farbe. Die Lösung in Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von wenig Wasser eine violette Farbe an.

Erythrocentaurin: $C^{27}H^{24}O^{8}$ (Méhu), der Bitterstoff des Tausendgüldenkrauts, *Erythraea Centaurium*, und der *Erythraea chilensis*, wird dargestellt durch Ausziehen des Verdunstungsrückstandes der alkoholischen, aus dem blühenden Kraut bereiteten Tinktur mit Äther. Beim freiwilligen Verdunsten dieser ätherischen Lösung scheidet sich das Erythrocentaurin in Kristallen ab, die durch Umkristallisation aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle gereinigt werden. Das Erythrocentaurin scheidet sich in farblosen, geruchlosen, neutral reagierenden, bei 136° schmelzenden Kristallen ab, die sich im Sonnenlicht rosarot bis lebhaft rot färben. Es

erfordert zur Lösung 1630 Tle. kalten, 35 Tle. kochenden Wassers, 48 Tle. Alkohol von 86 Proz., 245 Tle. Äther und $13\frac{1}{2}$ Tle. Chloroform. Konzentrierte Schwefelsäure löst es ohne Färbung auf.

Nach K. Lendrich ist das Erythrocentaurin eine terpentinartige, dem Menyanthin (s. dort) ähnliche Masse, welche den Charakter eines Glycosids trägt.

Erytaurin bezeichnen Bourquelot und Hérissey ein in dem Kraut von *Erythraea Centaurium* vorkommendes Glycosid. Dasselbe bildet farblose, stark bitter schmeckende Kristalle, deren linksdrehende Lösung weder durch Bleiacetat, noch durch Bleiessig, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak gefällt wird. Das Erytaurin wird durch Emulsin langsam unter Abscheidung eines gelblichen Niederschlags und Bildung von Traubenzucker gespalten.

Physalin: $C^{14}H^{16}O^{5}$ (Dessaignes, Chautard), wird aus den Blättern der Judenkirsche, *Physalis Alkekengi*, dargestellt, indem man den konzentrierten wässerigen Auszug derselben mit Chloroform ausschüttelt, den Verdunstungsrückstand der Chloroformlösung in heißem Alkohol löst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und alsdann daraus das Physalin mit Wasser fällt. Dasselbe bildet ein weißes oder schwach gelbliches, amorphes, bei 180 bis 190° schmelzendes Pulver von bitterem Geschmack. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, etwas mehr löslich in heißem. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Äther schwer löslich.

Marubiin ist in den Stengeln und Blättern von *Marubium vulgare* enthalten. Zu seiner Darstellung versetzt man den konzentrierten wässerigen Auszug des frischen Krauts mit gekörnter Knochenkohle und entzieht letzterer das aufgenommene Marubiin durch kochenden Alkohol. Nach dem Verdunsten des Alkohols wird der verbleibende Rückstand alsdann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das Marubiin kristallisiert in farblosen, rhombischen Tafeln oder in gipsartigen Zwillingskristallen oder in sternförmig gruppierten, bei 160° schmelzenden Nadeln. In Wasser ist es fast unlöslich, leicht löslich aber in Alkohol und in Äther. Beim Erhitzen entwickelt es einen stechenden, senfölartigen Geruch und destilliert in öligen Tropfen über (Kromeyer).

Nach H. M. Gordin kommt dem bei 155° schmelzenden, kristallisierten Marubiin die Formel $C^{21}H^{28}O^{4}$ zu. Dasselbe ist rechtsdrehend. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge soll das Marubiin in die bei 173 bis 174° schmelzende Marubiinsäure: $C^{21}H^{30}O^{5}$, übergehen.

Scoparin: $C^{21}H^{22}O^{10}$ (Stenhouse), $C^{20}H^{20}O^{10} + 4\frac{1}{2}H^{2}O$ oder $C^{19}H^{11}(O^{3}O.CH^{3})(OH)^{6} + 4\frac{1}{2}H^{2}O$ (Goldschmiedt), welches neben Sparteïn (s. S. 1576) in *Spartium scoparium* enthalten ist, wird aus dem konzentrierten wässerigen Auszug der Pflanze erhalten, indem man die nach 24 stündiger Ruhe gebildete Gallerte sammelt, mit wenig kaltem Wasser wäscht und in kochendem, mit Salzsäure angesäuertem Wasser auflöst. Die beim Erkalten der filtrierten Lösung abermals abgeschiedene Gallerte wird alsdann durch Waschen mit Wasser, Pressen, Trocknen und Lösen in kochendem Wasser gereinigt. Das so erhaltene Scoparin bildet nach dem Trocknen eine blaßgelbe, geruch- und geschmacklose, neutral reagierende, amorphe Masse. Beim Fällen des Scoparins aus kalter ammoniakalischer Lösung durch Salzsäure oder beim langsamen Verdunsten seiner alkoholischen Lösung resultiert es bisweilen in gelben, nadelförmigen Kristallen. Es löst sich wenig in kaltem, reichlicher in heißem Wasser und in Alkohol. Auch von Ammoniak und von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es sehr leicht, und zwar mit gelbgrüner Farbe gelöst. Wird Scoparin mit Kalilauge von 7 Proz. gekocht,

so wird Acetovanillon (s. S. 1105) neben wenig Phloroglucin gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Vanillinsäure und Protocatechusäure. Bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol geht das Scoparin zum Teil in eine sehr schwer lösliche, bei 235° schmelzende, polymere Modifikation über. Durch Lösen dieser Modifikation in Kalilauge und Fällen dieser Lösung mit Essigsäure wird Scoparin zurückgebildet.

Urson: $C^{30}H^{48}O^3 + 2H^2O$ oder $C^{30}H^{47}O^2.OH + 2H^2O$, wird aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi* durch Extrahieren mit einem gleichen Gewicht warmen Äthers, Waschen des aus diesem Auszug sich allmählich ausscheidenden Pulvers mit wenig kaltem Äther und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Alkohol gewonnen. Es bildet seidenglänzende, geruch- und geschmacklose, bei 265° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther sind. Konzentrierte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es mit orangegelber Farbe. Die erkaltete Lösung des Ursons in Essigsäureanhydrid nimmt auf Zusatz von wenig konzentrierter Schwefelsäure eine rote Färbung an, die alsbald in Violett und Blau übergeht. Beim Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure oder bei der Destillation mit Zinkstaub geht das Urson in ein bei 256 bis 267° siedendes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$, über (Gintl). Nach Rochleder sollen auch die Blätter einer neuholländischen Epacrisart Urson enthalten.

Vitin: $C^{20}H^{31}O.OH$, findet sich nach Seifert in dem wachsartigen Überzug der amerikanischen Weinbeeren. Zu dessen Darstellung extrahiert man die frischen, unversehrten Weinbeeren mit Chloroform, destilliert das Chloroform von den Auszügen ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und kocht das Ungelöste mit absolutem Alkohol aus. Nach dem Erkalten scheidet sich Pflanzenwachs als Gallerte ab, wogegen das Vitin in Lösung bleibt und beim Verdunsten derselben auskristallisiert. Dasselbe bildet weiße, seidenglänzende, bei 250 bis 255° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol sind. Rechtsdrehend. Das Vitin zeigt ähnliche Reaktionen wie das Urson (s. oben).

Coriamyrtin: $C^{30}H^{36}O^{10}$, der Bitterstoff der Blätter und Früchte des Gerberstrauchs, von *Coriaria myrtifolia*, wird aus dem mit Bleiessig ausgefällten und durch Schwefelwasserstoff wieder entbleiten wässerigen Auszug der Pflanze erhalten, indem man denselben zum Sirup eindampft, diesen mit Äther ausschüttelt und das nach dem Verdunsten zurückbleibende unreine Coriamyrtin durch Umkristallisation aus heißem Alkohol reinigt. Es bildet weiße, sehr bitter schmeckende, geruchlose, bei 220° schmelzende, monokline Prismen, welche bei 22° sich in 70 Tln. Wasser und in 50 Tln. Alkohol lösen. Auch in Äther, Chloroform und Benzol ist es leicht löslich. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° wird amorphes Hexaacetylcoriamyrtin: $C^{30}H^{30}(C^2H^3O)^6O^{10}$, gebildet. Brom führt in alkoholischer Lösung das Coriamyrtin in kristallisierbares Dibromcoriamyrtin: $C^{30}H^{34}Br^2O^{10}$, über (Riban). Die Blätter von *Coriaria myrtifolia* enthalten außer Coriamyrtin auch Quercetin (A. G. Perkin).

Cubebin: $C^{10}H^{10}O^3$ oder $CH^2{<}^{O}_{O}{>}C^6H^3.C^3H^4.OH$, nach Mameli: $C^{20}H^{20}O^6$, ist zu 2,5 Proz. neben ätherischem Öl (s. S. 1326), Cubebensäure und indifferentem Harz in den Früchten von *Cubeba officinalis* s. *Piper Cubeba* enthalten. Zur Darstellung desselben extrahiert man die von ätherischem Öl befreiten Cubeben mit heißem Alkohol, befreit die Auszüge durch Destillation von Alkohol, wäscht das zurückbleibende Harz mit Wasser und löst es zur Abscheidung von Fett usw. in der dreifachen Menge verdünnten Alkohols (5 Tln. Alkohol von 90 Proz., 2 Tln. Wasser). Das nach dem Ver-

dunsten letzterer Lösung zurückbleibende rotbraune Harz wird alsdann bei 50 bis 60° unter häufigem Umrühren mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalilauge (1 : 4) digeriert und diese Operation so oft wiederholt, als noch Harz in Lösung geht. Das Cubebin verbleibt hierbei als eine blaßgelbliche, durch Umkristallisation aus heißem Alkohol leicht zu reinigende Masse, während Cubebensäure und indifferentes Cubebenharz in Lösung gehen. Das Cubebin bildet weiße, geruchlose, bei 125 bis 126° schmelzende, nadelförmige Kristalle, die in alkoholischer Lösung bitter schmecken. In Wasser ist es kaum löslich; an Alkohol erfordert es bei 15° 75 Tle., an Äther 30 Tle. zur Lösung. Auch in Chloroform und in Eisessig ist dasselbe löslich. Die Lösung in Chloroform dreht den polarisierten Lichtstrahl nach links. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cubebin mit blutroter Farbe. Kochende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure, schmelzendes Ätzkali Essigsäure, Kohlensäure und Protocatechusäure. Durch Kaliumpermanganat wird das Cubebin in alkalischer Lösung zu Piperonylsäure (s. S. 1192) und Oxalsäure oxydiert. Benzoylchlorid führt das Cubebin in Benzoylcubebin: $C^{10}H^{9}O^{3}.C^{7}H^{5}O$, über; seidenglänzende, bei 147,5° schmelzende Kristalle. Wird das Cubebin mit einem Gemisch von Essigsäure und Jodwasserstoffsäure geschüttelt, so wird es in eine anhydridartige Verbindung $C^{20}H^{18}O^{5}$ verwandelt, die in langen, bei 78° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Dieselbe ist rechtsdrehend. Durch Natrium wird diese Verbindung in alkoholischer Lösung zu Cubebinol: $C^{20}H^{20}O^{5}$, reduziert. Letzteres bildet weiße, bei 92° schmelzende Nadeln. (Soubeiran, Capitaine, E. Schmidt, Weidel, Pomeranz, Mameli u. a.).

Pseudocubebin: $(C^{10}H^{10}O^{3})^{4}$, findet sich nach Peinemann zu 0,7 Proz. in den Früchten von *Piper Lowong*. Dasselbe kristallisiert aus Alkohol in weißen Nadeln, aus Benzol in glasglänzenden, rhombischen Tafeln. Es schmilzt bei 122°. Rechtsdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner Farbe.

Die Cubebensäure wird aus ihrer Lösung in Kalilauge (s. oben) durch Zusatz von Salzsäure im Verein mit indifferentem Cubebenharz abgeschieden. Um sie von letzterem zu trennen, digeriert man das Gemisch mit wässerigem Ammoniak, fällt die erzielte Lösung mit Chlorcalcium und zerlegt den gut ausgewaschenen Niederschlag von cubebensaurem Calcium durch Salzsäure. Die Cubebensäure bildet eine weißliche, amorphe, schwach sauer reagierende, harzartige Masse, welche bei 56° schmilzt. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sowie in Ammoniak und in ätzenden Alkalien. Konzentrierte Schwefelsäure löst sie mit carmoisinroter Farbe.

Xanthoxylin: $C^{10}H^{12}O^{2}$, findet sich neben einem bei 162° siedenden Terpen: $C^{10}H^{16}$, Xanthoxylen, in dem wässerigen Destillat der Früchte von *Xanthoxylon piperatum*. Dasselbe bildet große, farblose, seidenglänzende, tafelförmige Kristalle, die bei 80° schmelzen. Das Xanthoxylin ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (Stenhouse).

Xanthoxylin-N: $C^{15}H^{14}O^{4}$, ist in der Rinde von *Xanthoxylon fraxineum* enthalten. Zu dessen Darstellung wird das Benzolextrakt der Rinde mit alkoholischer Kalilauge von 5,5 Proz. behandelt, die erzielte Lösung mit Wasser verdünnt und nach dem Filtrieren mit CO^{2} gesättigt. Das hierdurch ausgeschiedene Xanthoxylin-N ist schließlich durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol unter Anwendung von Tierkohle zu reinigen. Dasselbe bildet weiße, bei 132,5° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, leichter löslich (1 : 49) in Alkohol sind. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Kalilauge eine gelbliche Farbe an. Reine Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Das Xanthoxylin-N enthält eine Methoxylgruppe: $O.CH^{3}$. In

Eisessiglösung wird es durch eingeleiteten Jodwasserstoff in Dihydroxanthoxylin-N: $C^{15}H^{16}O^4$, verwandelt; weiße, bei 142 bis 143° schmelzende Nadeln (Gordin).

Xanthoxylin-S: $C^{14}H^{12}O^4$, findet sich in *Xanthoxylon carolinianum*. Dasselbe bildet weiße, bei 119 bis 120° schmelzende Kristalle (Gordin).

Anacardsäure: $C^{22}H^{32}O^3$, ist nach Staedeler neben Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$, in der braunen, öligen Substanz enthalten, welche sich zwischen den Lamellen der Acajounuß oder westindischen Elefantenlaus, der Frucht von *Anacardium occidentale*, befindet. Um dieselbe darzustellen, wird das von dem Kern getrennte Pericarpium mit Äther extrahiert, der ätherische Auszug verdunstet und der Rückstand mit Wasser gewaschen. Die aus etwa 90 Proz. Anacardsäure und 10 Proz. Cardol bestehende Masse wird alsdann in der 15- bis 20fachen Menge Alkohol gelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Bleihydroxyd so lange digeriert, bis alle Anacardsäure gefällt ist und die Lösung nicht mehr sauer reagiert. Der Niederschlag von anacardsaurem Blei wird gesammelt, mit Alkohol sorgfältig ausgewaschen und hierauf unter Wasser mit Schwefelammonium zerlegt. Aus dem Filtrat scheidet sich die Anacardsäure auf Zusatz von Schwefelsäure als weiche, allmählich erstarrende Masse aus. Zu ihrer Reinigung wird sie alsdann in Alkohol gelöst, die Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und hierauf tropfenweise so viel Bleiessig zugefügt, als dadurch noch Farbstoff als dunkles Öl abgeschieden wird. Das Filtrat kocht man dann mit Baryumcarbonat, filtriert die Mischung nach 12stündigem Stehen und fällt nach Zusatz von starkem Alkohol die Anacardsäure abermals mit einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat aus. Der Niederschlag ist alsdann zu sammeln, mit Alkohol zu waschen, mit alkoholischer Schwefelsäure zu zerlegen und aus dem durch Abdestillieren konzentrierten Filtrat die Anacardsäure durch Wasser zu fällen. Die Anacardsäure bildet eine weiße, kristallinische, bei 20° schmelzende, geruchlose Masse, welche auf Papier Fettflecke macht. In Wasser ist sie unlöslich, in Alkohol und Äther ist sie leicht, und zwar mit saurer Reaktion löslich. Ihre Salze sind amorph. Sie ist eine einbasische Säure.

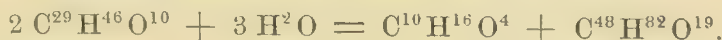
Cardol: $C^{21}H^{30}O^2$ (nach Staedeler), $C^{32}H^{50}O^3$, H^2O (nach Spiegel und Dobrin), wird aus der anacardsäurefreien Flüssigkeit (s. oben) erhalten, indem man dieselbe mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und dann mit etwas Bleiacetat versetzt. Hierauf kocht man die Mischung auf, tröpfelt Bleiessig bis zur Entfärbung zu, trennt den abgeschiedenen klebrigen Niederschlag, entbleit die Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefelsäure, verdunstet das Filtrat und wäscht endlich das zurückbleibende Cardol mit Wasser. Das Cardol ist eine gelbliche, in dickeren Schichten rötlich erscheinende, ölige Flüssigkeit von 0,978 spez. Gew. bei 23°. Es besitzt neutrale Reaktion und einen schwachen, namentlich beim Erwärmen hervortretenden, angenehmen Geruch. An der Luft nimmt es allmählich eine dunklere Färbung an. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Alkohol und in Äther. Auf die Haut gebracht, verursacht es Blasen und Eiterung. Es läßt sich nicht unzersetzt verflüchtigen; angezündet, brennt es mit rußender Flamme. Kalte, konzentrierte Salpetersäure verwandelt das Cardol in ein ziegelrotes Pulver. Beim Kochen mit starker Salpetersäure resultiert ein in Wasser löslicher und ein in Wasser unlöslicher Teil; ersterer soll die zweibasische Cardolsäure: $C^{15}H^{28}O^7$, enthalten, aus letzterem soll durch weitere Oxydation mit $KMnO^4$ in alkalischer Lösung die einbasische Cardensäure: $C^{13}H^{24}O^5$, entstehen. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter, konzentrierte Kalilauge mit gelber, an der Luft allmählich in Blutrot übergehender Farbe. Bei der

Destillation mit Zinkstaub soll das Cardol einen dem Styrol nahestehenden Kohlenwasserstoff, das Carden: C^8H^8, liefern.

Im Handel kommt ein *Cardol vesicans* und ein *Cardol pruriens* vor, welche beide Hautreiz hervorrufen, und zwar das erstere, aus den Früchten von *Anacardium occidentale* dargestellte, wesentlich intensiver als das letztere, aus den Früchten von *Semecarpus Anacardium*, den sogenannten ostindischen Elefantenläusen, bereitete. Die käuflichen Cardole scheinen nicht die reine Verbindung, sondern nur ätherische Extrakte der Anacardienfrüchte zu sein.

Hopfenbestandteile. Die Kenntnis der wirksamen Bestandteile des Hopfens und des Lupulins ist noch eine ziemlich lückenhafte.

Hopfenbitter: $C^{29}H^{46}H^{10}$, findet sich nach Issleib in den Hopfenzapfen in einer Menge von 0,004 Proz., in den Hopfendrüsen, dem Lupulin, in einer Menge von 0,11 Proz. Außer jenem Bitterstoff enthält der Hopfen noch Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^3 + H^2O$, ätherisches Öl (s. S. 1374), Hopfengerbsäure (s. S. 1487), Hopfenwachs (nach Lermer vorwiegend aus Palmitinsäure-Melissyläther bestehend), geringe Mengen Cholin (s. S. 771), α- und β-Lupulinsäure, sowie anderer, nicht näher bekannter Stoffe (s. S. 1609). Zur Darstellung des Hopfenbitters wird das Lupulin mit Sand gemischt und mit kaltem Wasser erschöpft. Die Auszüge werden alsdann so lange mit Tierkohle digeriert, bis der bittere Geschmack verschwunden ist, die Tierkohle wird hierauf mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol von den filtrierten Auszügen abdestilliert, der Rückstand zur Abscheidung des Harzes in Wasser gelöst und die filtrierte wässerige Lösung zur Aufnahme des Bitterstoffs wiederholt mit Äther geschüttelt. Durch Verdunsten des Äthers verbleibt das Hopfenbitter als eine hellgelbe, amorphe, in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösliche Masse von intensiv bitterem Geschmack. Die wässerige Lösung desselben wird von Ätzalkalien intensiv gelb gefärbt, von Gerbsäure, neutralem und basischem Bleiacetat aber nicht gefällt. Bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Issleib in Lupuliretin: $C^{10}H^{16}O^4$, und Lupulinsäure: $C^{48}H^{82}O^{19}$:



$$2\,C^{29}H^{46}O^{10} + 3\,H^2O = C^{10}H^{16}O^4 + C^{48}H^{82}O^{19}.$$

Das Lupuliretin ist ein braunes, aromatisch riechendes, amorphes Harz, welches vielleicht in naher Beziehung zu dem Hopfenharz: $C^{10}H^{14}O^3 + H^2O$, und zu dem sauerstoffhaltigen Bestandteil des Hopfenöles: $C^{10}H^{18}O$, steht. Die Lupulinsäure, welche bis jetzt nur wenig studiert ist, liefert ein kristallisierendes Baryumsalz.

Die durch Ausschütteln mit Äther von Hopfenbitter befreite wässerige Flüssigkeit soll noch einen amorphen, harzartigen Stoff der Formel $C^{10}H^{18}O^6$ enthalten.

α-Lupulinsäure oder α-Hopfenbittersäure: $C^{20}H^{30}O^5$, wird nach M. Bamberger und A. Landsiedl erhalten, wenn der mit Petroleumäther bereitete Auszug des Lupulins mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und die hierdurch erzielte Lösung mit einer Säure übersättigt wird. Die hierbei ausgeschiedene gelbe Masse wird alsdann in Äther gelöst, diese Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt und der Niederschlag aus Essigsäure und Aceton umkristallisiert. Die aus dem gelben, kristallinischen Bleiniederschlag durch Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure und Äther abgeschiedene α-Lupulinsäure kristallisiert aus Petroleumäther in gelben, bei 56^0 schmelzenden Rhomboedern. Dieselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Die alkoholische Lösung besitzt saure Reaktion und einen rein bitteren Geschmack.

Der als β-Lupulinsäure oder β-Hopfenbittersäure: $C^{25}H^{36}O^{4}$, bezeichnete Hopfenbestandteil wird nach Barth und Lintner gewonnen, wenn Lupulin bei gewöhnlicher Temperatur mit Petroleumäther extrahiert, der Verdunstungsrückstand mit Methylalkohol von 90 Proz. von Wachs befreit und das Ungelöste dann aus heißem Methylalkohol umkristallisiert wird. Lange, glasglänzende, bei 92° schmelzende Prismen. $KMnO^{4}$ oxydiert die β-Lupulinsäure zu Valeriansäure. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht ein Kohlenwasserstoff $C^{5}H^{8}$, der zu den Terpenen des Hopfenöls (s. S. 1374) in Beziehung steht. Durch Kochen der β-Lupulinsäure mit alkoholischer Natronlauge von 10 Proz. und darauffolgendes Ansäuern mit Schwefelsäure scheidet sich eine Substanz aus, die beim Auskochen mit Petroleumäther farblose, tafelförmige, bei 92,5° schmelzende Kristalle einer Säure: $C^{15}H^{24}O^{4}$, liefert. Letztere trägt den Charakter einer Oxyketonsäure. Sie besitzt intensiv bitteren Geschmack. In Wasser ist dieselbe wenig löslich, dagegen wird sie von Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol leicht gelöst (Lintner, Schnell). Ähnlich verhält sich die als α-Lupulinsäure bezeichnete, bei 56° schmelzende Verbindung.

Laricin: $C^{7}H^{12}O^{2}$ (?), ist nach Martius der wirksame Bestandteil des Lärchenschwammes; dasselbe bildet ein weißes, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Nach anderen Angaben enthält der Lärchenschwamm mehrere bitter schmeckende Harze, aus deren Gemengen sich die früher als Laricin, Agaricin, Agaricusharz (Agaricoresin) bezeichneten Stoffe zusammensetzen. Über die Agaricinsäure: $C^{19}H^{36}(OH)(CO.OH)^{3} + H^{2}O$, s. S. 627.

Nach J. Schmieder werden dem Lärchenschwamm durch Petroleumäther entzogen: ein Weichharz: $C^{15}H^{20}O^{4}$, in sehr geringer Menge, sowie 4 bis 6 Proz. einer fettartigen Substanz. Letztere enthält Agaricol: $C^{10}H^{16}O$ (Schmelzp. 223°), Phytosterin (s. S. 740), feste Kohlenwasserstoffe: $C^{22}H^{46}$ und $C^{29}H^{54}$, Cetylalkohol: $C^{16}H^{33}.OH$, einen flüssigen, aromatischen Alkohol: $C^{9}H^{18}O$, eine Fettsäure: $C^{14}H^{24}O^{2}$, und Ricinölsäure: $C^{18}H^{34}O^{3}$. In den alkoholischen Auszug des Lärchenschwammes geht alsdann, außer Harzen (α-, β-, γ-, δ-Harz), Agaricinsäure (s. S. 627).

Larixinsäure: $C^{10}H^{10}O^{5}$ (Laricin), findet sich in der Rinde der kleineren Zweige 20 bis 30 Jahre alter Bäume von *Larix europaea*. Zu ihrer Darstellung extrahiert man die Rinde mit Wasser von 80°, verdampft den Auszug zur Sirupkonsistenz und unterwirft diesen der Destillation. Beim freiwilligen Verdunsten des Destillats scheidet sich die Larixinsäure aus, die alsdann durch Sublimation gereinigt wird. Sie bildet der Benzoesäure ähnliche, campher- und naphtalinartig riechende, schwach bitter schmeckende Kristalle, welche bei 153° schmelzen, aber schon bei 93° zu sublimieren beginnen. Sie löst sich in 88 Tln. Wasser von 60° zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit. Von kochendem Wasser, sowie von Alkohol wird die Larixinsäure leicht gelöst, wenig dagegen von Äther. Eisenoxydsalze färben die Lösung derselben purpurrot (Stenhouse). Identisch mit Maltol (s. S. 1016).

Lariciresinol: $C^{17}H^{12}(O.CH^{3})^{2}(OH)^{4}$, findet sich in dem Überwallungsharz der Lärche. Dasselbe kristallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen, bei 169° schmelzenden Nadeln. Durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird das Lariciresinol in eine isomere, bei 95° schmelzende Verbindung verwandelt, die jedoch bei der Einwirkung von Acetylchlorid dasselbe, bei 160° schmelzende Tetraacetylprodukt liefert, wie das Ausgangsmaterial. Die Dimethyläther der beiden Isomeren: $C^{17}H^{12}(O.CH^{3})^{4}(OH)^{2}$, zeigen dagegen verschiedene Eigenschaften. Beim Eintragen in ein Gemisch

aus 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. Salpetersäure von 1,41 spez. Gew. geht das Lariciresinol in Dinitroguajacol: $C^6H^2(NO^2)^2(O.CH^3)OH$, vom Schmelzpunkt 122° über (M. Bamberger, A. Landsiedl).

Pinoresinol: $C^{16}H^{10}O^2(O.CH^3)^2(OH)^4$, ist neben 4 Proz. Kaffeesäure, 1 Proz. Ferulasäure und geringen Mengen von Vanillin in dem Überwallungsharze der Schwarzföhre (*Pinus laricio Poir.*) enthalten. Dasselbe kristallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, zu Drusen gruppierten, bei 80 bis 90° schmelzenden Nadeln. Reine Schwefelsäure löst es mit roter Farbe (M. Bamberger).

Polyporsäure: $[C^9H^7O^2]^2$, ist zu 43,5 Proz. in *Polyporus purpurescens* (nach Bamberger und Landsiedl *P. rutilans*), einem auf abgestorbenen Eichbäumen wachsenden Pilze enthalten. Sie wird erhalten durch Ausziehen der Pilze mit Ammoniak und Fällen der erzielten Lösung mit Salzsäure. Sie bildet ein gelbbraunes, bei 300° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwer löslich in siedendem Alkohol und Chloroform ist. Aus kochendem Alkohol scheidet sie sich in schellackfarbenen, rhombischen Täfelchen ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert sie Benzol (Stahlschmidt).

Embeliasäure: $C^{18}H^{28}O^4$, bildet den wirksamen Bestandteil der Früchte von *Embelia Ribes*. Zur Darstellung dieser als Bandwurmmittel angewendeten Säure werden die getrockneten Früchte mit Chloroform extrahiert, der Auszug mit Salzsäure und dann mit Natronlauge ausgeschüttelt. Aus letzterer Lösung wird die Säure hierauf durch Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Die Embeliasäure bildet goldglänzende, bei 142° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sind. In Natronlauge löst sie sich mit violettroter Farbe. In verdünnt-alkoholischer Lösung bewirkt Eisenchlorid eine braunrote, Chlorzink eine violette, Bleiacetat eine schmutziggrüne, Silbernitrat eine rötlichbraune Fällung. Das in roten Nadeln kristallisierende Ammoniumsalz, *Ammonium embelicum*, resultiert beim freiwilligen Verdunstenlassen einer mit starkem Ammoniak übersättigten alkoholischen Lösung der Embeliasäure (Warden).

Die Embeliasäure vereinigt sich mit primären Aminbasen zu gut kristallisierenden Verbindungen. Durch Zinkstaub und Salzsäure wird sie zu Hydroembeliasäure: $C^{18}H^{30}O^4$, reduziert; weiße, bei 116 bis 117° schmelzende Prismen. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung entsteht Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$. Die Embeliasäure scheint ein Abkömmling eines Oxychinons zu sein (Heffter, Feuerstein).

Eriodictyonbestandteile. Die Bestandteile von *Eriodictyon glutinosum*, einer in Californien heimischen, arzneilich zur Verdeckung des Chiningeschmacks empfohlenen Pflanze, sind in jüngster Zeit von Mossler, Power und Tutin eingehend untersucht worden. Das alkoholische Extrakt liefert bei der Destillation mit Wasserdampf eine geringe Menge eines ätherischen Öles vom Geruch der Pflanze. Wird der Destillationsrückstand alsdann wiederholt mit heißem Wasser behandelt, so scheiden sich zunächst große Mengen von Harz aus. Aus den wässerigen Auszügen setzt sich hierauf bei längerem Stehen eine halbfeste, gelbe Masse ab, während Eriodictyol und Homoeriodictyol in Lösung bleiben und der eingeengten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden können. Wird diese Ätherlösung mit Sodalösung geschüttelt, so scheidet sich das Natriumsalz des Homoeriodictyols aus, aus welchem diese Verbindung durch Essigsäure abgeschieden wird. In der Sodalösung verbleibt das Eriodictyol und kann derselben, nach dem Ansäuern, durch Äther entzogen werden.

Homoeriodictyol: $C^{16}H^{14}O^{6}$ oder $C^{15}H^{7}O(O.CH^{3})(OH)^{4}$, kristallisiert aus Essigsäure von 70 Proz. in gelblichen, bei 223⁰ schmelzenden Tafeln, die fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Äther sind. Die verdünnte alkoholische Lösung wird durch wenig Eisenchlorid rot gefärbt. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin und Ferulasäure gespalten; beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Protocatechusäure.

Eriodictyol: $C^{15}H^{12}O^{6}$, scheidet sich aus Essigsäure von 70 Proz. in rehfarbenen, bei 267⁰ schmelzenden Tafeln aus, die schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol, sowie in Essigsäure sind.

Aus dem Ätherauszug des Harzes lassen sich durch Sodalösung drei phenolartige Stoffe entziehen und aus letzterer Lösung durch verdünnte Schwefelsäure abscheiden: **Chrysoeriol:** $C^{16}H^{9}O^{3}(OH)^{3}$, goldgelbe, bei 337⁰ noch nicht schmelzende Blättchen; **Xanthoeridol:** $C^{18}H^{11}O^{4}(OH)^{3}$, gelbe, bei 258⁰ schmelzende Nadeln; **Eriodenol:** $C^{19}H^{14}O^{3}(OH)^{4}$, gelbliche, bei 199⁰ schmelzende Nadeln.

In welcher Beziehung die Eriodictyonsäure: $C^{14}H^{18}O^{5}$, die nach Quirini zu 2,4 Proz. in den Stengeln von *Eriodictyon glutinosum* enthalten sein soll, zu vorstehenden Bestandteilen dieser Pflanze steht, ist unbekannt. Dieselbe soll aus dem alkoholischen Auszug der Pflanze durch kochendes Wasser gefällt und alsdann aus Benzol umkristallisiert werden. Sie bildet nach Quirini gelbe, mattglänzende, bei 87⁰ schmelzende, hygroskopische Blättchen von säuerlich süßem Geschmack. An der Luft färbt sich die Säure rot. Zinnchlorür entfärbt die gelbe, alkoholische Lösung. Anilin liefert mit der Eriodictyonsäure in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne Verbindung, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe löst.

Olivil: $C^{14}H^{18}O^{5} + H^{2}O$, findet sich im Gummiharz des Olivenbaumes. Zur Darstellung erschöpft man dasselbe mit Äther und entzieht dem Rückstande das Olivil durch siedenden Alkohol. Das Olivil kristallisiert aus absolutem Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 1 Mol. $H^{2}O$ aus. Es schmilzt bei 118 bis 120⁰. Es löst sich in Wasser und in Alkohol, weniger in Äther. In Alkalien ist es leicht löslich. In alkalischer Lösung wird es durch Kaliumpermanganat zu Vanillin oxydiert (Sobrero, Amato).

Nach G. Körner und L. Vanzetti kommt dem Olivil die Formel $C^{24}H^{24}O^{7}$ zu. Dasselbe vermag sich mit Wasser und mit Alkoholen verschiedener Art zu Verbindungen zu vereinigen, die bei 100⁰ beständig sind. Wasserfrei schmilzt dasselbe bei 142,5⁰. Das Olivil soll zu dem Coniferylalkohol (s. dort) in Beziehung stehen. Beim kurzen Erhitzen mit verdünnter Essigsäure (1 : 4) geht das Olivil in das damit isomere Isoolivil über.

Aus Olivenblättern erhielten Power und Tutin 30 Proz. alkoholisches Extrakt, wovon 63 Proz. in kaltem Wasser löslich waren. Letztere Lösung enthält, neben Gerbstoffen und Mannit, große Mengen von Zucker. Aus dem in Wasser unlöslichen Teil jenes Extrakts wurden isoliert: $C^{31}H^{64}$ vom Schmelzp. 68 bis 69⁰, $C^{35}H^{72}$ vom Schmelzp. 74,5⁰, eine Säure $C^{23}H^{46}O^{2}$, aus Essigäther in farblosen, bei 68 bis 69⁰ schmelzenden Blättchen kristallisierend, Oleasterol: $C^{20}H^{34}O$, eine bei 174⁰ schmelzende, phytosterinartige Verbindung, und Oleanol: $C^{31}H^{50}O^{3} + H^{2}O$.

Das Oleanol: $C^{31}H^{48}O(OH)^{2} + H^{2}O$, bildet farblose, bei 303 bis 304⁰ schmelzende Kristalle, die in allen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Rechtsdrehend. Von erwärmter reiner Schwefelsäure wird das Oleanol mit tief orangeroter Farbe gelöst.

Aus der ätherischen Lösung der harzartigen Bestandteile der Olivenblätter wurden ferner isoliert: Olestranol: $C^{25}H^{42}O^{2}$, harte, bei 217° schmelzende Kristalle, und Homoolestranol: $C^{27}H^{46}O^{2}$, vom Schmelzp. 210°. Diese beiden Alkohole sind dem phytosterinartigen Oleasterol sehr ähnlich.

Die Olivenrinde liefert nach Power und Tutin 30 Proz. alkoholisches Extrakt, von dem 61,5 Proz. in kaltem, und weitere 32,3 Proz. in heißem Wasser löslich sind. Der konzentrierten wässerigen Lösung läßt sich durch Ausschütteln mit Äther das phenolartige Olenitol: $C^{14}H^{10}O^{6}$, entziehen; gelbe, bei 265° schmelzende Nadeln, deren wässerige Lösung blau fluoresziert und durch Eisenchlorid grün gefärbt wird.

Der Petroleumätherauszug des in kaltem und in warmem Wasser unlöslichen Anteils des alkoholischen Olivenrindenextrakts (6,2 Proz.) enthält, neben Phytosterin und $C^{35}H^{72}$, verschiedene kristallisierbare Monocarbonsäuren: $C^{35}H^{68}O^{2}$ (Schmelzp. 70°), $C^{25}H^{46}O^{2}$ (Schmelzp. 79°), $C^{35}H^{70}O^{2}$ (Schmelzp. 92°), $C^{30}H^{58}O^{2}$ (Schmelzp. 84°), sowie einen Alkohol $C^{35}H^{68}O$ (Schmelzp. 70°) und Ipuranol (s. S. 1439).

Aus den Blättern, der Rinde und den jungen Früchten von *Olea europaea* isolierten Bourquelot und Vintilesco auch ein als Oleuropin bezeichnetes, linksdrehendes Glycosid. Dasselbe bildet ein gelbliches, sehr bitter schmeckendes Pulver, welches ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol ist. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert es Traubenzucker.

Gossypol: $C^{13}H^{12}O^{2}(OH)^{2}$, kommt in dem Baumwollensamen vor und geht bei der Reinigung des Baumwollensamenöls mit Natronlauge in letztere über. Nach der Abscheidung durch Salzsäure ist das Gossypol durch wiederholte Umkristallisation aus Eisessig zu reinigen. Goldschimmernde, bei 188° schmelzende, kleine Schuppen, die in Wasser unlöslich sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Gossypol mit kirschroter, Natronlauge mit gelber, rasch in Violett übergehender Farbe. Gossypol reduziert Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung (Marchlewski).

Piscidin: $C^{29}H^{24}O^{8}$, kommt in der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* vor. Zur Darstellung desselben wird das Fluidextrakt der Wurzelrinde mit etwas Kalkbrei vermischt, das Gemisch eine halbe Stunde an einem warmen Ort stehen gelassen, dann filtriert und der Rückstand ausgepreßt. Das Filtrat wird hierauf bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, wodurch sich nach 2 bis 3 Tagen das Piscidin kristallinisch abscheidet und dann durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt werden kann. Kleine, fast farblose, bei 192° schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Äther sind. Konzentrierte Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure lösen es ohne Zersetzung auf; Wasser scheidet es aus der Lösung wieder aus (Hart).

Das Hartsche Piscidin ist nach Freer und Clover ein Gemisch zweier Verbindungen: **B** und **C**, welche der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* durch erschöpfende Extraktion mit Chloroform entzogen werden. Beim mehrtägigen Stehen der Lösung des Chloroformextrakts in der 5fachen Menge Chloroform scheidet sich zunächst eine Verbindung **A** aus. Bei der Verdunstung des Filtrats resultieren dann die Verbindungen **B** und **C**, die durch fraktionierte Kristallisation aus heißem Alkohol getrennt werden können.

A: $C^{20}H^{22}O^{7}$, bildet farblose, bei 150 bis 155° schmelzende Nadeln (aus Alkohol kristallisiert). Durch Erwärmen mit reiner Schwefelsäure geht **A**, unter Abspaltung von Alkohol, in eine Verbindung $C^{18}H^{16}O^{6}$ über, die in farblosen, rechtwinkligen, bei 275° schmelzenden Blättchen kristallisiert, welche fast unlöslich in Alkohol, Äther und Chloroform sind.

B: $C^{23}H^{20}O^7$ oder $C^{21}H^{14}O^5(O.CH^3)^2$, kristallisiert in farblosen, rechtwinkligen, stark lichtbrechenden, bei 201° schmelzenden Prismen, die leicht löslich in Chloroform, schwer löslich in Äther sind. Wird diese Verbindung mit methylalkoholischer Kalilauge gekocht, so entstehen gelb gefärbte, kristallisierbare Produkte.

C: $C^{22}H^{16}O^6$ oder $C^{20}H^{12}O^4(O.CH^3)^2$, scheidet sich in kleinen, gelben, bei 216° schmelzenden Nadeln aus, die schwer löslich in Alkohol und Äther sind.

Aus der mit Chloroform erschöpften Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* isolierten Freer und Clover mit heißem Ligroin noch eine in farblosen, monoklinen, bei 159° schmelzenden Prismen kristallisierende Verbindung $C^{25}H^{22}O^7$ (?), löslich in Benzol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

Der wässerige Auszug der Wurzelrinde von *Piscidia Erythrina* enthält das Calciumsalz der Piscidinsäure: $C^{11}H^{12}O^7$. Das Calciumsalz wird durch Bleiacetat in das unlösliche Bleisalz übergeführt und letzteres durch H^2S zerlegt. Die Piscidinsäure kristallisiert aus Äther-Chloroform in farblosen, bei 182 bis 185° schmelzenden, fiedrigen Kristallen, die sehr leicht löslich in Wasser sind. Dieselbe ist zweibasisch.

Capsaicin: nach Micko $C^{18}H^{27}NO^3$, der wirksame Bestandteil des spanischen Pfeffers, der Früchte von *Capsicum annuum*, und des Cayennepfeffers, der Früchte von *Capsicum fastigiatum*, wird nach Thresh erhalten, indem man gepulverten spanischen Pfeffer mit Äther extrahiert, den Ätherauszug zum Extrakt verdunstet, dieses in heißer alkoholischer Kalilauge löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Chlorbaryum ausfällt, den entstandenen Niederschlag auswäscht, trocknet, mit Äther extrahiert und diesen Auszug verdunstet. Aus der zurückbleibenden öligen Masse, dem sogenannten Capsicol (s. unten), kann das Capsaicin isoliert werden, indem man dasselbe in verdünnter Kalilauge löst, diese Lösung mit Chlorammonium versetzt, den hierdurch entstandenen Niederschlag sammelt, ihn abermals in Kalilauge löst und die Lösung mit Chlorammonium bei 50° behandelt. Die nach einigen Tagen abgeschiedenen Kristalle sind zur weiteren Reinigung nötigenfalls noch einmal der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Der spanische Pfeffer enthält nur 0,03 Proz., der Cayennepfeffer 0,15 Proz. Capsaicin (Micko). Das Capsaicin bildet, aus Petroleumäther umkristallisiert, farblose, bei 63° schmelzende, stark brennend schmeckende Täfelchen, welche bei vorsichtigem Erhitzen sich unzersetzt, unter Verbreitung von niesenerregenden Dämpfen, verflüchtigen. In geringer Menge verflüchtigt es sich schon mit den Wasserdämpfen. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig auf, etwas mehr in heißem Wasser. In Alkohol und in Ätzalkalien ist es leicht löslich. Chlorbaryum und Chlorcalcium verursachen in der nicht zu verdünnten alkoholischen Lösung Niederschläge, die in Äther löslich sind. Das Capsaicin enthält nach Micko eine OH- und eine $O.CH^3$-Gruppe. Wird Capsaicin mit verdünnter Eisenchloridlösung übergossen und der Mischung dann etwas Alkohol zugesetzt, so tritt eine bläulichgrüne Färbung auf. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit einem Körnchen Zucker versetzt, liefert Capsaicin nach mehrstündigem Stehen eine violette Färbung.

Mit dem Capsaicin ist vielleicht das von Mörbitz aus *Capsicum annuum* isolierte, kristallisierbare Capsacutin: $C^{35}H^{54}N^3O^7$ (?), welches bei 60,5° schmelzen soll, identisch.

Als Capsicol wird ein in den Früchten von *Capsicum annuum* enthaltener, öliger, rotbrauner, stark reizend wirkender Stoff bezeichnet, der ebensowenig wie das Capsicin, welches beim Behandeln des weingeistigen Extraktes des spanischen Pfeffers mit Äther und Verdunsten der ätherischen

Lösung als weiche, rotbraune Masse resultiert, ein chemisches Individuum ist. Siehe auch S. 1577.

Kolatin: $(C^8H^8O^4)^n$, nennt Goris eine in den frischen Kolanüssen, zum Teil in Verbindung mit Coffeïn enthaltene kristallisierbare Verbindung, welche beim Trocknen der Kolanüsse verschwindet. Ob das Kolatin zu dem Kolatannin (s. S. 1488) in Beziehung steht oder damit identisch ist, ist unbekannt. Zur Darstellung des Kolatins werden frische, zerkleinerte Kolanüsse sofort in siedenden Alkohol von 95 Proz. eingetragen und damit eine halbe Stunde lang gekocht. Nach nochmaliger Zerkleinerung wird hierauf das Auskochen mit Alkohol noch zweimal wiederholt. Die Auszüge werden alsdann zum Sirup eingedampft, letzterer durch Ausschütteln mit Chloroform von Coffeïn befreit und hierauf mit Chloroform einige Zeit stehen gelassen. Das allmählich ausgeschiedene, weiße, kristallinische Kolatin-Coffeïn wird alsdann in heißem Wasser gelöst, das abgespaltene Coffeïn hierauf mit Chloroform ausgeschüttelt und die restierende wässerige Lösung im Vakuum zur Kristallisation gebracht. 1 kg frischer Kolanüsse liefert 6 bis 7,5 g Kolatin-Coffein, welches direkt an Chloroform kein Coffeïn abgibt. Das Kolatin bildet farblose, prismatische, bei 148° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol und in Aceton sind. Dasselbe zeigt schwach saure Reaktion. Es reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehlingsche Kupferlösung in der Wärme. Eiweiß- und Chininlösungen werden davon nicht gefällt; Gelatine wird nur in konzentrierter Lösung gefällt. Bei Gegenwart von Alkalien und von Oxydasen geht das Kolatin in Kolarot über.

Cantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$ (Cantharidencamphor), der wirksame, blasenziehende Bestandteil der spanischen Fliegen, *Lytta vesicatoria* (0,8 bis 1 Proz.), ist 1810 von Robiquet entdeckt. Näher untersucht wurde dasselbe von Regnault, Bluhm, Dragendorff, Piccard, Homolka, Anderlini, Spiegel, H. Meyer u. a. Auch in *Lytta vittata, Mylabris Cichorii* (0,3 bis 1,3 Proz.), *M. bifasciata* (1,1 Proz. enthaltend), *Meloë majalis* und anderen Meloearten, sowie in Macrobalis-, Cantharis-, Pyrota-, Epicauda- und Tergroderaarten ist Cantharidin enthalten. Zur Darstellung des Cantharidins erschöpft man gepulverte Canthariden im Verdrängungsapparat durch Äther, Essigäther oder Chloroform, denen zuvor eine kleine Menge alkoholischer Salzsäure zugesetzt war, befreit die Auszüge durch Destillation von dem Lösungsmittel und entfettet den Rückstand durch Behandeln mit kaltem Petroleumäther. Das entfettete Rohcantharidin wird hierauf mit Kalilauge im geringen Überschuß eingetrocknet, der aus cantharidinsaurem Kalium bestehende Rückstand mit Chloroform gewaschen, das Salz alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Gemisch von neuem mit Chloroform ausgeschüttelt. Beim Verdunsten des letzteren Auszuges scheidet sich das Cantharidin in Kristallen aus, welche durch Umkristallisieren aus siedendem Alkohol, Aceton oder aus Essigäther weiter zu reinigen sind.

Nach E. Dieterich kann das Cantharidin auch sehr vorteilhaft in folgender Weise dargestellt werden: 1000 g gröblich gepulverter Canthariden werden unter Zusatz von 50 g Kalihydrat mit 6000 g Wasser 5 Stunden lang digeriert, dann 15 Minuten lang gekocht, nach dem Erkalten koliert und ausgepreßt. Der Preßrückstand wird alsdann unter Zusatz von 20 g Kalihydrat nochmals in der gleichen Weise behandelt. Die filtrierten Auszüge werden hierauf auf 3 Dialysatoren von 60 cm Durchmesser verteilt und unter Ersatz des verdunstenden Wassers 5 bis 6 Tage der Dialyse überlassen. Die dialysierte, bräunlich gefärbte Flüssigkeit wird alsdann mit Schwefelsäure neutralisiert, mit etwas Holzkohlenpulver bei möglichst niedriger Tem-

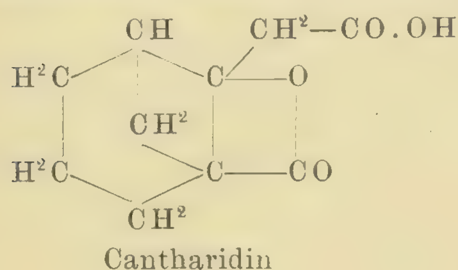
peratur eingedampft, der trockene Rückstand zur Bindung von etwa vorhandener freier Schwefelsäure mit etwas Baryumcarbonat verrieben und mit Essigäther wiederholt ausgekocht. Der Essigäther wird schließlich abdestilliert, der Rückstand mit etwas kaltem Alkohol gewaschen und aus Essigäther umkristallisiert.

Das Cantharidin kristallisiert in farblosen glänzenden, bei 210° schmelzenden, rhombischen Blättchen von neutraler Reaktion. Über 210° erhitzt, sublimiert es in feinen, weißen Nadeln. Lufttrockenes Cantharidin verliert im Wassertrockenschranke nicht an Gewicht; bei 100 bis 105° findet, namentlich bei längerem Trocknen, eine geringe Gewichtsabnahme infolge von Verflüchtigung statt. In Wasser ist es nahezu unlöslich (in kaltem Wasser 1 : 30 000, in siedendem Wasser 1 : 15 000, Säuren erhöhen die Löslichkeit), bei 18° lösen 100 Tle. Alkohol von 92 Proz. 0,03 Tle., Schwefelkohlenstoff 0,06 Tle., Äther 0,11 Tle., Chloroform 1,52 Tle. und Benzol 0,20 Tle. Cantharidin (Bluhm). Reichlichere Mengen werden von diesen Lösungsmitteln bei Siedehitze aufgenommen. Am besten wird es von Chloroform (1 : 65), Aceton (1 : 38) und Essigäther gelöst. Auch in fetten und in ätherischen Ölen ist das Cantharidin löslich. Beim Kochen mit Wasser oder mit Alkohol ist das Cantharidin mit den Wasser- bzw. Alkoholdämpfen flüchtig. Beim Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge wird das Cantharidin allmählich gelöst unter Bildung der entsprechenden Salze der im freien Zustande nicht bekannten Cantharidinsäure: $C^{10}H^{14}O^5$. Wird die Lösung dieser Salze mit einer Säure versetzt, so scheidet sich nicht die freie Cantharidinsäure aus, sondern, unter Abspaltung von Wasser, deren Anhydrid, das Cantharidin. Das cantharidinsaure Kalium: $C^{10}H^{12}K^2O^5 + 2H^2O$, und das cantharidinsaure Natrium: $C^{10}H^{12}Na^2O^5 + 2H^2O$, sind kristallisierbar. Sie lösen sich in etwa 25 Tln. kalten Wassers zu alkalisch reagierenden, stark blasenziehenden Flüssigkeiten. Wird das Cantharidin in der Wärme in wässerigem oder alkoholischem Ammoniak gelöst, so geht es allmählich in Cantharidinimid: $C^{10}H^{12}O^3 . NH$, über. Letzteres bildet prismatische, bei 197° schmelzende Kristalle, die schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Eine heiß bereitete ammoniakalische Lösung des Cantharidins scheidet daher bei genügender Verdünnung auf Zusatz von Salzsäure kein Cantharidin wieder ab. Glatter erfolgt die Umwandlung des Cantharidins in Cantharidinimid, wenn dasselbe mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt wird.

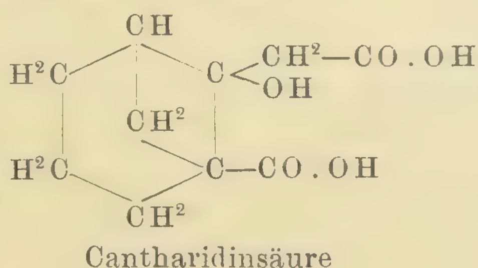
Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cantharidin bei mäßiger Wärme ohne Färbung und ohne Zersetzung auf; durch Zusatz von Wasser kann es daher aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden werden. Wird das Cantharidin (1 Tl.) mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure (4 Tln.) 3 Stunden auf 100° erhitzt, so wird es in die damit isomere, in farblosen, bei 274° schmelzenden, nicht blasenziehend wirkenden Nadeln kristallisierende Cantharsäure: $C^{10}H^{12}O^4$, verwandelt (Piccard, Homolka). Cantharsäure wird auch gebildet, wenn 1 Tl. Cantharidin mit 5 Tln. Chlorsulfonsäure einige Zeit bei 0° in Berührung bleibt und das Gemisch dann vorsichtig auf Eis gegossen wird (H. Meyer). Die Cantharsäure ist eine starke einbasische Säure, welche in 12 Tln. kochenden und 120 Tln. kalten Wassers löslich ist. Von Alkohol wird sie sehr leicht, von Äther nur schwierig gelöst. Acetylchlorid führt bei 135° die Cantharsäure in Isocantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$, über, welches farblose, bei 76° schmelzende Kristalle bildet, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht löslich sind. Bei dreistündigem Kochen mit Wasser verwandelt sich das Isocantharidin in die zweibasische, bei 155 bis 160° schmelzende Isocantharidinsäure: $C^{10}H^{14}O^5$ (Anderlini, Ghira). Durch

Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren geht die Isocantharidinsäure wieder in Cantharsäure über. Wird ein Gemisch aus Cantharsäure und Ätzkalk auf 400° erhitzt, so resultiert flüssiges, bei 134 bis 135° siedendes Canthareu: C^8H^{12} (Dihydroorthoxylol, Siedep. 135°); gleichzeitig werden geringe Mengen von Xylol und Xylylsäure gebildet. Durch Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentasulfid geht das Cantharidin in Orthoxylol: $C^6H^4(CH^3)^2$ (siehe S. 1034), über (Piccard).

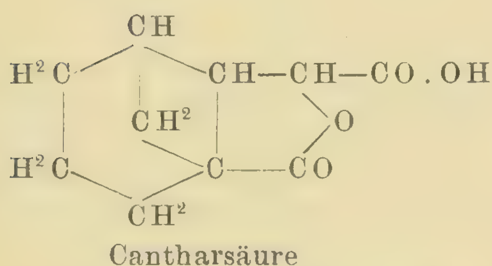
Cantharidin und Cantharsäure gehen mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin Verbindungen ein. Nach H. Meyer kommt die Konstitution dieser Verbindungen durch nachstehende Formeln zum Ausdruck:



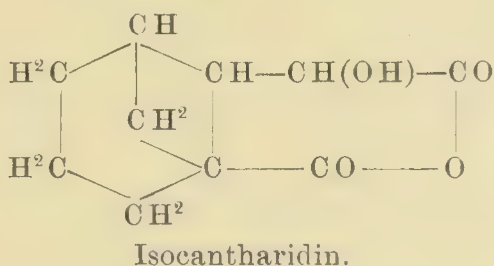
Cantharidin



Cantharidinsäure



Cantharsäure



Isocantharidin.

Zu dem Cantharidin: $C^{10}H^{12}O^4$, scheint chemisch und physiologisch das Anemonin: $C^{10}H^8O^4$ (s. S. 1908) in Beziehung zu stehen.

Zum Nachweis des Cantharidins verdampft man nach Dragendorff die zerkleinerten Untersuchungsobjekte, falls dieselben viel Wasser enthalten sollten, nach Zusatz von Sodalösung bis zur schwach alkalischen Reaktion, zur Trockne, kocht den Rückstand mit Alkohol, der mit Schwefelsäure stark angesäuert ist, wiederholt aus, filtriert die Auszüge und befreit sie durch Verdunsten bei möglichst niedriger Temperatur von Alkohol, nachdem zuvor etwa $^1/_5$ Vol. Wasser zugesetzt ist. Der erkaltete Destillationsrückstand ist alsdann wiederholt mit Chloroform auszuschütteln, die gemischten Chloroformauszüge durch Waschen mit Wasser von freier Säure zu befreien, das Chloroform alsdann zu verdunsten und der Rückstand, falls er an sich kein Fett enthält, mit einigen Tropfen Mandelöl aufzunehmen. Letztere Masse ist alsdann, in Ermangelung charakteristischer qualitativer Reaktionen, durch Applikation auf den Oberarm auf ihre blasenziehende Wirkung zu prüfen; 0,000 14 g Cantharidin rufen noch Blasen hervor. Behufs Nachweis von Cantharidin im Blut, Gehirn, in der Lunge, Leber und anderen proteïnstoffreichen Substanzen ist das Untersuchungsobjekt zunächst mit verdünnter Kalilauge (1 Tl. KOH, 12 bis 15 Tle. Wasser) bis zur vollständigen Gleichartigkeit zu kochen, dann mit Schwefelsäure annähernd zu neutralisieren, das Gemisch hierauf zur Trockne zu verdampfen und dann wie oben erörtert zu behandeln.

Aus Harn, in welchen das Cantharidin bei Intoxikationen zum größten Teil unverändert übergeht, kann dasselbe, nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, direkt mit Chloroform ausgeschüttelt werden.

Zur Bestimmung des Cantharidingehaltes in den spanischen Fliegen übergießt man davon 15 g (mittelfein gepulvert) in einem Arznei-

glase mit 150 g Chloroform und 2 ccm Salzsäure von 25 Proz., läßt das Gemisch unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang stehen und filtriert alsdann 102 g der Chloroformlösung (= 10 g spanische Fliegen) durch ein trockenes Filter gut bedeckt in ein genau gewogenes leichtes Kölbchen. Hierauf destilliert man das Chloroform bei mäßiger Wärme vollständig ab, übergießt den Destillationsrückstand (R) nach dem vollständigen Erkalten mit 10 ccm Petroleumbenzin und läßt die Mischung unter zeitweiligem Umschwenken 12 Stunden lang in dem geschlossenen Gefäße stehen. Alsdann filtriert man die Flüssigkeit durch ein im Wassertrockenschrank getrocknetes, gewogenes Filter von 5 cm Durchmesser, das mit Petroleumbenzin durchfeuchtet ist, übergießt das Ungelöste unter Umschwenken viermal mit je 5 ccm Petroleumbenzin und filtriert auch dieses durch dasselbe Filter, ohne dabei auf die an den Wandungen des Kölbchens haftenden Kristalle Rücksicht zu nehmen. Nachdem die Ränder des Filters noch durch Auftropfen von 5 ccm Petroleumbenzin ausgewaschen sind, trocknet man das Kölbchen und das Filter bei 30 bis 40°. Hierauf wäscht man das Kölbchen und das Filter mit kleinen Mengen Wasser, dem auf je 10 ccm ein Tropfen Ammoniumcarbonatlösung zugefügt ist, so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit kaum noch gefärbt erscheint, und wäscht schließlich noch einmal mit 5 ccm Wasser nach. Nach dem Austropfen des Kölbchens und dem vollständigen Abtropfen des Filters trocknet man beide zunächst bei 40 bis 50°, bringt dann das Filter mit Inhalt in das Kölbchen und trocknet noch so lange im Wassertrockenschrank, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Das Gewicht des kristallinischen Rückstandes muß mindestens 0,08 g betragen, was einem Mindestgehalt von 0,8 Proz. Cantharidin entspricht.

Das Pulver von normal getrockneten, guten Canthariden liefert nach obigen Angaben gewöhnlich direkt ein kristallisiertes, nur wenig gefärbtes Cantharidin. Jedoch kommen auch Cantharidenpulver im Handel vor, bei denen dies nicht der Fall ist. Sollte das isolierte Cantharidin nicht gut kristallinisch, sondern harzig und dunkel gefärbt sein, so zieht man es wiederholt mit heißem Aceton aus, filtriert die Lösung durch ein kleines Filter in ein gewogenes, leichtes Kölbchen, wäscht das Filter usw. mit Aceton nach, verdampft das Aceton bei mäßiger Wärme und trocknet den Rückstand zunächst bei 40 bis 50° und schließlich im Wassertrockenschranke bis zum konstanten Gewicht.

Zum Extrahieren der Canthariden kann im letzteren Falle an Stelle der 150 g Chloroform auch zweckmäßig ein Gemisch aus 55 g Petroleumbenzin und 95 g Benzol Verwendung finden.

Soll in dem Cantharidenpulver nur das freie Cantharidin bestimmt werden, so ist dasselbe ohne Zusatz von Salzsäure mit Chloroform zu extrahieren.

Zur Bestimmung des Cantharidins in der *Tinctura Cantharidum* verdampft man 50 g davon, nach Zusatz von 50 ccm Wasser und 1 ccm Natriumcarbonatlösung (1 + 2), in einem Schälchen im Wasserbade zur Trockne. Den Verdampfungsrückstand weicht man alsdann mit 5 ccm Wasser auf, bringt die Lösung in einen Scheidetrichter, spült das Schälchen zunächst mit möglichst kleinen Mengen Wasser und schließlich mit 2 ccm Salzsäure von 25 Proz. nach. Die vereinigten, sauer reagierenden Flüssigkeiten schüttle man hierauf mit 10 ccm und dann noch dreimal mit je 5 ccm Chloroform aus, bringe die Chloroformlösungen nach vollständiger Klärung in ein Kölbchen, verdunste das Chloroform bei mäßiger Wärme, verjage die letzten Reste mit Hilfe eines kleinen Blasebalgs und behandle den Rückstand (R) wie oben angegeben ist. Das schließlich erhaltene Cantharidin ist hier noch durch Lösen in Aceton zu reinigen.

Die Brauchbarkeit des Cantharidenöls und Cantharidenpflasters ergibt sich durch die Farbe, den Geruch und vor allem durch die stark blasenziehende Wirkung. Die quantitative Bestimmung des Cantharidins in diesen Präparaten ist mit erheblichen technischen Schwierigkeiten verknüpft. Das Cantharidenöl enthält nur einen Teil des Cantharidins, welches in den zu dessen Bereitung angewendeten Canthariden enthalten ist.

Cicutoxin, das giftige Prinzip der Wurzel von *Cicuta virosa*, ist in letzterer zu 0,2 Proz. in frischer Wurzel, zu 3,5 Proz. in getrockneter Wurzel enthalten. Zu dessen Darstellung behandelt man das mit Äther bereitete Extrakt mit Alkohol von 70 Proz., läßt diese Lösung mehrere Tage lang in der Kälte stehen und schüttelt dieselbe hierauf, nach dem Filtrieren, so lange mit Petroleumäther aus, bis sich letzterer nicht mehr färbt. Alsdann verdunstet man die ausgeschüttelte Flüssigkeit im Vakuum, löst den Rückstand in Äther oder Chloroform und fällt aus diesen Lösungen das Cicutoxin mit Petroleumäther aus. Das Cicutoxin bildet nach R. Böhm eine zähflüssige, amorphe, sauer reagierende, schwach riechende, widrig schmeckende Masse, die sich in Alkohol, Äther und Chloroform, sowie ziemlich reichlich auch in heißem Wasser auflöst, dagegen in Petroleumäther unlöslich ist.

Dem Cicutoxin scheint das Önanthotoxin der Wurzel von *Oenanthe crocata* nahe zu stehen.

Zur Gruppe der sogenannten Bitterstoffe zählen vorläufig auch die nachstehenden, bis jetzt nur sehr wenig charakterisierten Verbindungen: Der **Abietit:** $C^6H^8O^3$, ein mannitähnlicher Bestandteil der Weißtanne (Rochleder); das extraktartige, stickstoffhaltige **Achilleïn** und die **Achilleasäure** (Aconitsäure?) der *Achillea Millefolium* (v. Planta, Zanon); das in Nadeln kristallisierende **Adansonin** der Rinde von *Adansonia digitata*; das kristallisierbare **Alkornin** der Rinde von *Alchornea latifolia* (Frenzel); das amorphe **Andirin** des Holzes von *Andira anthelmintica* (Peckolt); das amorphe **Antirrhin** (Antirracrin) des *Antirrhinum majus* (Walz); die valeriansäureähnliche **Antirrhinsäure** der *Digitalis purpurea*, *D. grandiflora*, *Linaria vulgaris*, *Antirrhinum Cymbalaria* usw. (Morin, Walz); das amorphe **Aporetin, Erythroretin** und **Phaeoretin** der Rhabarberwurzel (Schlossberger, Döpping, Kubly); das amorphe **Avornin** der Rinde von *Rhamnus frangula* (Kubly); das kristallisierbare **Baphiin:** $C^{24}H^{20}O^8$, des Holzes von *Baphia nitida* (Anderson); das in rötlichen Blättchen kristallisierende **Becuibin** des Saftes der frischen Rinde von *Myristica Bicuhiba* (Peckolt); das kristallinische **Bergenin:** $C^6H^8O^4$, der Saxifragaarten (Garreau, Machelart); das kristallisierbare, bei 215° schmelzende **Brucamarin** der Früchte von *Brucea sumatrana* (Eyken); auch in den Früchten von *Brucea antidysenterica* sind nach Power Bitterstoffe und Farbstoffe enthalten; das harzartige **Caïlcedrin** der Rinde von *Swietenia senegalensis* (Caventou); die extraktartige **Calcitrapasäure** der *Centaurea Calcitrapa* (Colignon); das amorphe **Calendulin** der Blüten von *Calendula officinalis* (Geiger); das amorphe **Californin** der *China californica* (Winckler); das kristallisierbare **Canellin** der Rinde von *Canella alba* (Petroz, Robinet); das firnisartige **Carapin** der Rinde von *Carapa guianensis* (Caventou); das **Cassin** der Rinde von *Cassia fistula* (Caventou); das nadelförmige **Ceroxylin:** $C^{20}H^{32}O$, des Harzes von *Ceroxylon Andicola* (Bonastre); das gelbe, nadelförmige, bei 114° schmelzende, sublimierbare und mit Wasserdämpfen flüchtige **Chimaphillin:** $C^{24}H^{21}O^4$ (?), der getrockneten Blätter von *Pyrola* oder *Chimaphilla umbellata* (Fairbank); das amorphe **Characin** und **Palmellin** der Landalgen (Phipson); das kristallisierbare und sublimierbare **Coccognin:** $C^{20}H^{22}O^8$, der Samen von *Daphne Mezereum* (Casselmann); das harzartige **Copalchin** der Rinde von

Croton Pseudochina (Mauch); das in Nadeln kristallisierende **Cornin** der Wurzelrinde von *Cornus florida* (Geiger); das amorphe **Corticin** der Rinde von *Populus tremula* (Braconnot); das kristallinische **Crataegin** der Rinde von *Crataegus oxyacantha* (Leroy); das kristallisierbare **Crepin** der blühenden *Crepis foetida* (Walz); das warzenförmige **Erucin** der Samen von *Sinapis alba* (Simon); das amorphe, hellgelbe, als starkes Herzgift wirkende **Erysimin:** $(C^4H^7O^2)^n$, der Samen von *Erysimum aureum* (Schlagdenhauffen, Roeb); das **Esenbeckin** uud andere Bitterstoffe der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner, Winckler); das **Evonymin** der Samen von *Evonymus europaeus* (Riederer); das amorphe **Feuillin** der Samen von *Feuilla cordifolia* (Peckolt); das saponinähnliche **Ficarin** der Knollen und Blätter von *Ficaria ranunculoides* (St. Martin); das gelbe, kristallisierbare **Gardenin:** $C^{14}H^{12}O^6$ (Schmelzp. 163 bis 164°) des Dekamaligummi (Stenhouse); das amorphe **Geraniin** der Wurzeln verschiedener Geraniumarten (Müller); das amorphe **Geumbitter,** Geïn, der Wurzel von *Geum urbanum* (Buchner); das kristallisierbare **Glycyphyllin:** $C^{13}H^{14}O^6 + 3\,H^2O$, der Blätter von *Smilax glycyphylla*, beim Kochen mit verdünnten Säuren Phloretin und Isodulcit liefernd (Wright, Rennie); das amorphe, phenolartige **Gingerol:** $(C^5H^8O)^n$, des Ingwers (Thresh); das kristallinische **Granatin** der Schalen der Granatfrüchte und der Granatwurzelrinde (Landerer); das amorphe **Guacin** der Blätter von *Micania Guaco* (Fauré); die kristallinische **Hederinsäure:** $C^{15}H^{26}O^4$ (?), der Samen von *Hedera helix* (Posselt); das nadelförmige **Heraclin:** $C^{32}H^{22}O^{10}$ (Schmelzp. 185°), der Samen von *Heracleum giganteum* (Gutzeit); das kristallinische **Hurin** des Milchsaftes von *Hura crepitans* (Boussignault); das amorphe, stark giftige **Hyaenanchin** der Fruchtschalen von *Hyaenanche globosa* (Henckel); das amorphe **Hyoscipicrin, Hyoscerin** und **Hyoscyresin** der Samen von *Hyoscyamus niger* (Höhn); das kristallinische, gelb gefärbte **Ilixanthin:** $C^{17}H^{22}O^{11}$, das **Ilicin** und die **Ilexsäure** der Blätter von *Ilex aquifolium* (Moldenhauer); das terpentinartige **Ivain** und das amorphe, stickstoffhaltige **Moschatin** der *Achillea moschata* (v. Planta); das kristallisierbare **Karakin:** $C^{15}H^{24}N^2O^{15}$, und **Corynocarpin** der Beeren von *Corynocarpus laevigata* (Skey, Easterfield, Aston); das amorphe **Juniperin** der Beeren von *Juniperus communis* (Steer); das amorphe **Lathyrin** der Samen von *Lathyrus angustifolius* (Reinsch); das nadelförmige **Ligustron** der Rinde von *Ligustrum vulgare* (Kromeyer); das **Linaracrin, Linaresin** und **Linarosmin** der *Linaria vulgaris* (Walz); das kristallisierbare **Liriodendrin** der Wurzelrinde von *Liriodendron tulipifera* (Emmet); das amorphe **Loliin** der Samen von *Lolium temulentum* (Bley, Ludwig); das amorphe **Lycopin** der Blätter von *Lycopus europaeus* (Geiger); das **Lycopodienbitter,** das **Lycoresin:** $C^9H^{16}O$, und das **Lycostearon:** $C^{15}H^{20}O^3$, des *Lycopodium Chamaecyparissus* (Kamp); das nadelförmige **Makrocarpin** und **Thalictrin** der Wurzel von *Thalictrum macrocarpum* (Hanriot, Doassans); das seidenglänzende, nadelförmige **Masopin:** $C^{22}H^{18}O$, eines in Mexiko Dschilte genannten Harzes (Genth); das extraktförmige **Maticin** der Maticoblätter (Hodges); das amorphe **Mudarin** der Wurzelrinde von *Colotropis Mudarii* (Duncan); das amorphe **Narcitin** der Zwiebeln von *Narcissus Pseudonarcissus* (Jourdain); die nadelförmige **Nartheciumsäure** und das warzenförmige **Narthecin** des Krautes von *Narthecium ossifragum* (Walz); das kristallisierbare **Nicotianin** des Tabaks (Hermbstedt); das amorphe **Nigellin** der Samen von *Nigella sativa* (Reinsch); der **Otobit:** $C^{24}H^{26}O^5$, des Otabafettes (von *Myristica Otaba*), in glasglänzenden, bei 133° schmelzenden Prismen kristallisierend (Uricoechea); das halbflüssige **Paradol:** $C^9H^{14}O^2$, der Paradieskörner (Thresh); das amorphe **Panaquilon:** $C^{20}H^{42}O^{15}$,

der Ginsengwurzel, von *Panax quinquefolius* (Garriques); das in farb- und geschmacklosen, bei 235° schmelzenden Blättchen kristallisierende **Pertusarin:** $C^{30}H^{50}O^{2}$, welches neben Cetrarsäure (s. S. 1492), Pertusarsäure: $C^{24}H^{38}O^{6}$, vom Schmelzp. 103° und anderen Stoffen in der Flechte *Pertusaria communis* vorkommt (O. Hesse); die nadelförmige **Phycinsäure** der Alge *Protococcus vulgaris* (Lamy); das farblose, kristallisierbare **Physodin:** $C^{10}H^{10}O^{7}$ (?), der *Parmelia physodes* (Greding); die gummiartige **Phytolaccinsäure** der Beeren von *Phytolacca Kaempheri* (Tereil); das octaedrische **Pikrolichenin:** $C^{12}H^{20}O^{6}$, aus *Variolaria amara* (Alms, Vogel); das amorphe **Pinicorretin:** $C^{24}H^{38}O^{5}$, der Rinde von *Pinus silvestris* (Kawalier); der flüchtige, bei 49° schmelzende **Primulacampher:** $C^{11}H^{12}O^{5}$, **Primulin,** der Wurzel von *Primula veris* (Mutschler); das **Pyrethrin** der Wurzel von *Anacyclus Pyrethrum,* in farblosen, bei 46° schmelzenden Nadeln kristallisierend (Schneegans); das gelbe, kristallisierbare **Quercetagetin:** $C^{27}H^{22}O^{13} + 4\,H^{2}O$, nach G. Perkin $C^{15}H^{10}O^{8}$, der Blüten verschiedener Tagetesarten, besonders von *Tagetes patula* (Latour, Maquier); das kristallinische **Quercin** (Eichenbitter) der Eichenrinde (Gerber); das amorphe **Rhamnocarthin** der Beeren von *Rhamnus carthartica* (Hubert, Winckler); das harzartige **Rhinacanthin** der Wurzel von *Rhinacanthus communis* (Liborius); das haarförmige **Roccellinin:** $C^{18}H^{16}O^{7}$, der *Roccella tinctoria* (Stenhouse); das federartige **Samaderin:** $C^{29}H^{34}O^{11}$, der Rinde und Früchte von *Samadera indica,* welches farblose, bitter schmeckende, bei 255° schmelzende Kristalle bildet, die sich mit Schwefelsäure violett färben und sich mit Phenylhydrazin verbinden (v. d. Marck); das kristallisierbare **Stramonin** der Samen von *Datura Stramonium* (Trommsdorff); das kristallinische **Scrophularin,** das stearoptenartige **Scrophularosmin** und das amorphe **Scrophularacrin** des Krautes von *Scrophularia nodosa* und *S. aquatica* (Walz); das amorphe **Sennapikrin** und **Sennin** der Sennesblätter (Stütz); das kristallisierbare, giftige **Shikimin** und das durchsichtige, bei 200° schmelzende Kristalle bildende **Shikimipikrin:** $C^{7}H^{10}O^{3}$ (?), der Samen von *Illicium religiosum* (falscher Sternanis) (Eykman); das amorphe **Scordeïn** des Krautes von *Teucrium Scordium* (Winckler); das kristallisierbare, bei 229° schmelzende **Simarubin:** $C^{22}H^{30}O^{9}$, der Simarubarinde (Gilling); die sublimierbare, bei 144° schmelzende **Solanthsäure:** $C^{9}H^{10}O^{10}$, des Saftes der Blüten und der Stengel der Sonnenblume (Braeutigam); das amorphe, blau fluoreszierende **Spergulin:** $(C^{5}H^{7}O^{2})^{n}$, der Samen von *Spergula vulgaris* (Harz); das nadelförmige **Spilanthin**[1]) des Krautes von *Spilanthes oleracea* (Walz); das amorphe **Sycoretin** des Harzes von *Ficus rubiginosa* (W. de la Rue, Müller); das blätterige **Tanghinin** der Frucht von *Tanghinia madagascariensis* (Arnaud); das kristallinische **Taraxacin** und **Taraxacerin** des Milchsaftes der Wurzel von *Taraxacum officinale* (Polex); das phytosterinartige, glänzende, bei 228° schmelzende Blättchen bildende **Tiliadin:** $C^{21}H^{32}O^{2}$, der Lindenrinde (Braeutigam); die flüchtige **Toxicodendronsäure**[2]) der Blätter von *Rhus toxicodendron* (Maisch, Pfaff); das

---

[1]) Nach E. Gerber enthält das Kraut von *Spilanthes oleracea* 0,27 Proz. ätherisches Öl, aus welchem Spilanthen: $C^{15}H^{30}$, vom Siedep. 220 bis 225° isoliert wurde, sowie Spilanthol: $C^{37}H^{64}N^{2}O^{3}$, einen rötlichbraunen, dick sirupartigen Stoff von schwachem Geruch und brennendem Geschmack, fast unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, leicht löslich in Alkohol und Äther. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 150° spaltet sich aus dem Spilanthol eine flüchtige Base $C^{4}H^{11}N$ ab, deren Hydrochlorid bei 163°, deren Golddoppelsalz bei 154 bis 156° schmilzt.

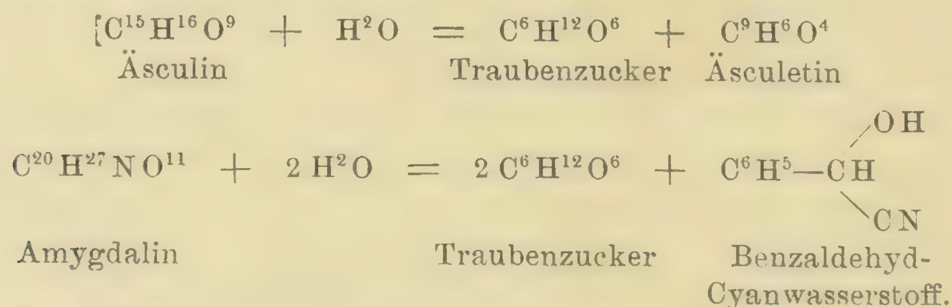
[2]) Nach Acree und Syme läßt sich der Giftstoff der Blätter von *Rhus toxicodendron* als eine gummi- oder wachsartige, mit Alkoholdämpfen flüchtige Masse

amorphe **Tulucunin:** $C^{10}H^{14}O^{4}$, der Rinde von *Carapa Tulucuna* (Caventou); das nadelförmige **Variolarin** der Flechte *Variolaria dealbata* (Robiquet); das in hexagonalen Prismen kristallisierende **Waldivin:** $C^{18}H^{24}O^{10} + 2^1/_2 H^2O$, der Früchte von *Simalea waldivia* (Arata); das ölartige **Vellarin** der *Hydrocotyle asiatica* (Lepine); das amorphe **Viburnin** der Rinde von *Viburnum opulus* (van Allen); das amorphe **Vincin** der Blätter von *Vinca minor* (Lucas); das klebrige **Viscin** und **Viscikautschin,** Stoffe, welche neben der flüchtigen Base $C^8H^{11}N$ in dem *Viscum album* enthalten sind (Reinsch, Leprince); das nadelförmige **Xylosteïn** der Beeren von *Lonicera Xylosteum* (Hübschmann) und andere.

P. Glycoside.

Glucoside, Saccharide.

Als „Glycoside" faßt man im engeren Sinne eine sehr beträchtliche Zahl, besonders im Pflanzenreich fertig gebildet vorkommender Stoffe zusammen, welche die Eigenschaft besitzen, unter dem Einfluß von verdünnten Säuren, von verdünnten Ätzalkalien, von Fermenten, bisweilen sogar schon beim Erhitzen mit Wasser, durch Aufnahme der Elemente des Wassers (durch Hydrolyse) in Traubenzucker (Glycose) und in ein oder mehrere andere, einfacher oder komplizierter zusammengesetzte Produkte zu zerfallen, z. B.:



$$\underset{\text{Äsculin}}{C^{15}H^{16}O^{9}} + H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Äsculetin}}{C^9H^6O^4}$$

$$\underset{\text{Amygdalin}}{C^{20}H^{27}NO^{11}} + 2\,H^2O = \underset{\text{Traubenzucker}}{2\,C^6H^{12}O^6} + \underset{\text{Benzaldehyd-Cyanwasserstoff.}}{C^6H^5{-}CH\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown CN\end{smallmatrix}}$$

Nach den ausgedehnten Untersuchungen von Em. Bourquelot finden sich die Glycoside im Pflanzenreiche in sehr großer Verbreitung, und zwar sind es nicht die Reserveorgane (die Rhizome und Samen), sondern die Assimilationsorgane (die Blätter), welche die Glycoside am häufigsten enthalten. Zahlreiche Pflanzenarten der Familie der Capri-

---

durch Extraktion mit Alkohol und Fällen dieses Auszugs mit Bleiacetat isolieren. Der Niederschlag ist zu sammeln, mit Alkohol auszuwaschen, zu trocknen und mit Äther zu extrahieren. Die Ätherlösung wird alsdann mit Wasser gemischt, mit H^2S behandelt, die Ätherlösung hierauf filtriert und bei niedriger Temperatur verdunstet. Bei der Behandlung mit Säuren soll dieser Giftstoff Gallussäure, Fisetin und Rhamnose liefern.

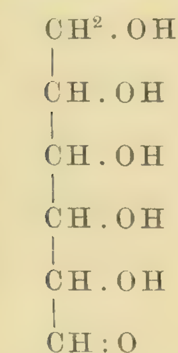
Nach anderen Angaben ist die Reiz- und Giftwirkung des Giftsumachs auf das Vorhandensein eines mit dem Cardol (s. S. 1918) identischen oder nahe verwandten Stoffes zurückzuführen.

Auch über die Giftstoffe von *Rhus venenata Del.* und *Rhus vernicifera* (siehe S. 1435) ist Positives nicht bekannt.

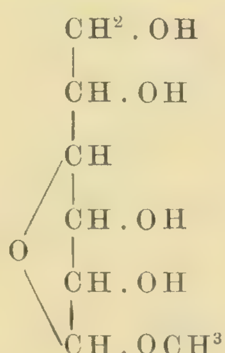
foliaceen, Oleaceen und Coniferen enthalten z. B. die Glycoside vornehmlich in den Blättern, während sich in den übrigen Organen davon nur wenig oder gar nichts vorfindet. Es scheinen daher die Blätter besonders diejenigen Organe zu sein, in denen die Glycoside gebildet werden. In einigen Fällen tragen die Glycoside auch den Charakter von Reservenahrungsstoffen, z. B. in den Samen von *Aucuba*.

Über den Nachweis der Glycoside in den Pflanzen mit Hilfe von Emulsin siehe Em. Bourquelot, Archiv der Pharmazie 1907, S. 172 u. f., S. 185 u. f. und S. 200 u. f.

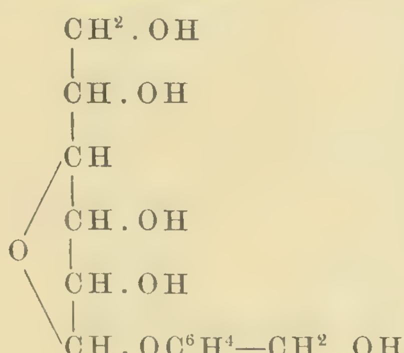
Die große Mehrzahl der Glycoside enthält als Elementarbestandteile nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, nur wenige enthalten auch Stickstoff (Amygdalin, Solanin) und nur vereinzelte Schwefel (Myronsäure, Sinalbin). Ihrer chemischen Natur nach sind die Glycoside aufzufassen als ätherartige Verbindungen des Traubenzuckers. Der Traubenzucker ist daher in denselben als solcher nicht präexistierend vorhanden, sondern wird erst bei der Spaltung durch Aufnahme der Elemente des Wassers gebildet. Da die Glycoside, abweichend von dem Traubenzucker, mit Phenylhydrazin nicht direkt in Reaktion treten und als solche auch Fehlingsche Kupferlösung nicht reduzieren, so können dieselben die dem Traubenzucker eigentümliche Aldehydgruppe nicht enthalten. Sie dürften sich daher in ihrer Konstitution dem Rohrzucker (s. S. 1019), sowie den einfachsten künstlichen Glycosiden, dem Methyl- und Äthylglycosid (s. S. 966), zur Seite stellen:



Traubenzucker



Methyl-Glycosid



Salicin.

Die bei der Zerlegung der naturellen Glycoside neben Glycose entstehenden Spaltungsprodukte sind meist Hydroxylverbindungen (Phenole, Alkohole, Aldehyde, Säuren) der Fettkörperklasse oder der Reihe der aromatischen Verbindungen. Die Konstitution letzterer Produkte ist bisher nur in verhältnismäßig wenigen Fällen vollständig klargelegt, so daß die künstliche Darstellung von naturellen Glycosiden aus Glycose und jenen Spaltungsprodukten bis jetzt auch nur vereinzelt (Methylarbutin, Helicin, s. dort) gelungen ist. Dagegen war es in vielen Fällen möglich, Alkohole, Mercaptane und Phenole direkt mit Traubenzucker, unter Mitwirkung von Salzsäure, zu Verbindungen zu vereinigen, die in ihrem Gesamtverhalten den naturellen Glycosiden entsprechen. Das gleiche läßt sich auch indirekt unter Anwendung von Chloracetoglycose oder von Bromacetoglycose (s. S. 966) bewirken.

Darstellung der naturellen Glycoside. Die Darstellung der naturellen Glycoside ist je nach der Natur und den Löslichkeitsverhältnissen derselben eine sehr verschiedene. Nicht selten ist dieselbe infolge der leichten Spaltbarkeit der Glycoside mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die Gegenwart von Mineralsäuren oder von stark basischen Verbindungen ist hierbei sorgfältig auszuschließen, ebenso ist ein längeres Kochen der wässerigen Glycosidlösungen, sowie überhaupt die Anwendung von hoher Temperatur oder von Druck zu vermeiden. Enthalten die als Ausgangsmaterial verwendeten Vegetabilien neben dem Glycosid ein glycosidspaltendes Ferment, so ist bei der Darstellung des Glycosids auf eine vorherige Beseitigung der Wirksamkeit dieses Fermentes Bedacht zu nehmen (s. auch Amygdalin, Prulaurasin, Syringin). Zu diesem Zweck trägt man gewöhnlich die trockenen Vegetabilien im zerkleinerten, die frischen Materialien im unzerkleinerten Zustande in siedenden Alkohol, dem etwas Calciumcarbonat zur Bindung freier Pflanzensäuren zugesetzt ist, ein und setzt das Erhitzen damit noch eine Stunde lang fort. Nach dem Erkalten filtriert man den Auszug und destilliert davon den Alkohol bei mäßiger Wärme oder besser unter vermindertem Druck ab. Der abdestillierte Alkohol kann alsdann zu einer erneuten Extraktion des vegetabilischen Rückstandes verwendet werden. Dem auf diese Weise erhaltenen dickflüssigen Alkoholextrakt (A) können häufig die in demselben enthaltenen Glycoside durch wiederholtes Auskochen mit neutralem Essigäther entzogen werden. In anderen Fällen ist das Alkoholextrakt (A) zunächst in Wasser, bei Gegenwart von etwas Calciumcarbonat, zu lösen, die Lösung dann zu filtrieren. Das Filtrat ist unter vermindertem Druck einzudampfen und der Rückstand schließlich durch Lösen in Alkohol oder Auskochen mit Essigäther, Aceton oder anderen geeigneten Lösungsmitteln zur Kristallisation zu bringen.

Bisweilen erweist es sich als zweckmäßig, die wässerige Lösung des Alkoholextrakts (A) zunächst durch vorsichtigen Zusatz von neutralem Bleiacetat von Gerbstoffen usw. zu befreien, das Filtrat hierauf mit H^2S zu entbleien und dann bei mäßiger Wärme zur Kristallisation einzudampfen. Einige Glycoside lassen sich auch aus letzterer Lösung durch Tanninlösung (z. B. Adonidin), andere durch Zusatz von Basisch-Bleiacetat und Ammoniak (z. B. Daphnin) abscheiden.

Die Glycoside sind feste, nicht flüchtige, meist kristallisierbare Verbindungen, welche gewöhnlich in Wasser und in Alkohol mit neutraler Reaktion löslich sind. Gegen Agentien zeigen sie ein sehr verschiedenes Verhalten. Obschon im allgemeinen sich die Spaltung derselben in Glycose usw. mit großer Leichtigkeit vollzieht, so sind doch einige Glycoside bekannt (z. B. Saponin), wo verdünnte Schwefelsäure, selbst nach mehrtägigem Erwärmen, dieselbe nur in unvollständiger Weise bewirkt. Bei der Spaltung der Glycoside durch Fermente ist es bemerkenswert, daß die einzelnen Fermente nur ganz bestimmte Glycoside in ihre Bestandteile zu zerlegen vermögen. Emulsin spaltet z. B. das Amygdalin, das Salicin, das Äsculin, das Coniferin usw., nicht dagegen das Sinigrin; Hefeenzym spaltet aus Amygdalin, unter Bildung von Amygdonitrilglycosid (s. dort), nur ein Molekül Traubenzucker ab, Emulsin dagegen bewirkt vollständige Zerlegung (s. oben). Die spaltende Wirkung der Fermente ist häufig abhängig von der Konfiguration des Glycosidmoleküls, d. h. von der Art der Gruppierung der einzelnen

Atome oder Atomgruppen um die asymmetrischen Kohlenstoffatome der Glycosegruppe. So wird z. B. das rechtsdrehende α-Methylglycosid (s. S. 966) durch Invertin gespalten, das linksdrehende β-Methylglycosid dagegen nicht, wohl aber durch Emulsin, ein Ferment, welches das α-Methylglycosid nicht spaltet. Ferner hat sich gezeigt, daß auch die naturellen, durch Emulsin spaltbaren Glycoside sämtlich linksdrehend sind.

Partielle Spaltungen vollziehen sich bisweilen zum Teil schon im pflanzlichen Organismus, welcher neben den Glycosiden häufig auch Enzyme produziert. Das gleiche ist unter Umständen auch beim Trocknen der glycosidhaltigen Vegetabilien, sowie bei der Isolierung daraus der Fall, so daß die aus getrocknetem pflanzlichen Material dargestellten Glycoside bisweilen nicht die primären, sondern erst die sekundären Produkte sind. Durch Erhitzen auf 200° und darüber werden viele Glycoside in ihre Komponenten zerlegt, wobei jedoch nicht Glycose, sondern das Zersetzungsprodukt derselben, Glycosan (s. S. 965), gebildet wird. Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung werden erst in der Wärme von der Mehrzahl der Glycoside reduziert, indem dieselben hierbei zum Teil eine hydrolytische Spaltung erleiden. Erwärmt man dieselben ferner mit verdünnter Gallenlösung und etwas konzentrierter Schwefelsäure auf 70°, so tritt bei den eigentlichen Glycosiden eine Rotfärbung ein (s. Gallensäuren).

In naher Beziehung zu den Glycosiden, den Äthern des Traubenzuckers, stehen die Pentoside oder Rhamnoside, welche bei der hydrolytischen Spaltung Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, liefern, (z. B. Quercitrin, Frangulin, Baptisin u. a.), die Rhamnoglycoside, bei der hydrolytischen Spaltung Rhamnose und Traubenzucker liefernd (z. B. Rutin, Hesperidin u. a.), die Rhamnogalactoside, bei der Hydrolyse Rhamnose und Galactose liefernd (z. B. Robinin) und die Rhamnomannoside, bei der hydrolytischen Spaltung Rhamnose und Mannose liefernd (z. B. Strophanthin).

Eine Einteilung der Glycoside und der denselben nahestehenden Verbindungen ist einesteils nach der Natur der daraus bei der Hydrolyse gebildeten Hexosen und Pentosen, anderenteils nach dem Charakter der damit in Verbindung stehenden nicht zuckerartigen Spaltungsprodukte, den Aglykonen, versucht worden (s. L. Rosenthaler, Pharmaz. Zentralhalle 1907, 949).

Acorin, Kalmusbitterstoff. Die bisher über das Acorin vorliegenden Angaben sind widersprechender Natur. Nach H. Thoms kommt dem Acorin die Formel $C^{36}H^{60}O^6$ zu; durch verdünnte Säuren, Alkalien und Fermente soll es in Glycose und ein Terpen: $C^{10}H^{16}$, gespalten werden:



$$C^{36}H^{60}O^6 = 3\,C^{10}H^{16} + C^6H^{12}O^6.$$

Das Acorin soll durch Sauerstoffaufnahme leicht in ein amorphes Harz, das Acoretin: $C^{36}H^{58}O^7$, verwandelt werden, welches durch Natriumamalgam wieder in Acorin übergeht. Nach Geuther ist das Acorin von Thoms ein Gemenge aus ätherischem Öl, einer amorphen Säure: $C^{11}H^{16}O^4$ oder $C^{11}H^{18}O^4$,

und einem stickstoffhaltigen Bitterstoff: $C^{40}H^{67}NO^{7}$, der keinen Glycosidcharakter trägt.

Zur Darstellung des Acorins wird frische, ungeschälte Kalmuswurzel bei 20° zwei Tage lang mit der 5fachen Menge Wasser digeriert, diese Operation, nach dem Abpressen des Auszuges, wiederholt und die filtrierten Auszüge 2 Tage lang mit ausgewaschener, frisch geglühter Tierkohle digeriert. Nach der vollständigen Entbitterung wird die Kohle gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 90 Proz. ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wird der harzige Rückstand mit Äther ausgezogen und die erzielte Lösung dann verdunstet. Auf diese Weise resultiert das Acorin als ein dicker, honiggelber, schwach aromatisch riechender und stark bitter schmeckender Balsam von neutraler Reaktion (H. Thoms).

Das sogenannte Calamin der Kalmuswurzel ist identisch mit Cholin (s. S. 771).

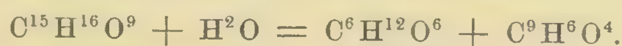
Adonidin ist der dem Digitalin ähnlich wirkende Bestandteil des Krauts von *Adonis vernalis* und vielleicht noch anderer, damit verwandter Adonisarten. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Pflanze mit Alkohol extrahiert, der Auszug mit Basisch-Bleiacetat gefällt, das Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure oder durch Natriumsulfat im geringen Überschuß entbleit, hierauf eingedampft und das Adonidin aus der filtrierten, wässerigen Flüssigkeit durch Tannin und wenig Ammoniak abgeschieden. Das mit Wasser ausgewaschene Adonidintannat wird mit Zinkoxyd und Alkohol in der Wärme zerlegt. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbleibende rohe Adonidin ist durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äther-Alkohol zu reinigen. Das Adonidin bildet ein farb- und geruchloses, äußerst bitter schmeckendes, kristallinisches Pulver, welches wenig löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol ist. Seiner chemischen Natur nach ist das Adonidin ein Glycosid. Das käufliche Adonidin sintert schon bei 100° unter Braunfärbung zusammen; bei höherer Temperatur entwickelt es sauer reagierende Dämpfe. Die wässerige Lösung wird durch Gerbsäure und durch Bleiessig, nicht durch Bleiacetat gefällt (Cervello).

Aus *Adonis aestivalis* ist von H. Kromer ein amorphes Adonidin: $C^{25}H^{40}O^{10}$, durch fraktionierte Fällung der alkoholischen Lösung mit Äther dargestellt (0,216 Proz.). Dasselbe ist ein blaßgelbes Pulver von stark bitterem Geschmack, welches in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist. Sehr geringe Mengen von Mineralsäuren spalten schon das Adonidin in ein harzartiges Produkt und in einen zuckerartigen, Fehlingsche Lösung reduzierenden Stoff. Eisenhaltige Schwefelsäure (s. Digitoxin) färbt das Adonidin zunächst grün, dann blau und schließlich braun.

Aus *Adonis amurensis* isolierte Tahara ein dem Adonidin ähnliches Glycosid, das Adonin: $C^{24}H^{40}O^{9}$.

Äsculin: $C^{15}H^{16}O^{9} + 1\frac{1}{2}H^{2}O$ (Äsculinsäure, Bicolorin, Polychrom, Enallachrom, Schillerstoff), findet sich in der Rinde von *Aesculus Hippocastanum* (Minor, Trommsdorff, Rochleder, Zwenger u. a.). Ob das Äsculin auch noch in anderen Pflanzen vorkommt, ist noch zweifelhaft. Zur Darstellung desselben kocht man die im März gesammelte Kastanienrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleiacetat, befreit die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrierte Flüssigkeit durch $H^{2}S$ vom Bleiüberschuß, dampft das abermals filtrierte Liquidum zum dünnen Sirup ein und überläßt letzteren der Kristallisation. Der nach einigen Tagen gebildete Kristallbrei ist alsdann, nach dem Anrühren mit etwas kaltem Wasser, abzupressen und der Rückstand zunächst aus siedendem Alkohol und schließ-

lich aus kochendem Wasser umzukristallisieren. Das Äsculin bildet weiße, strahlig gruppierte, atlasglänzende, geruchlose Nadeln von schwach bitterem Geschmack und von saurer Reaktion. Linksdrehend. Bei 120 bis 130° verliert es sein Kristallwasser, um bei 160° zu schmelzen und bei 230° sich in Äsculetin und Glycosan zu spalten. Es löst sich in etwa 600 Tln. kalten und 12,5 Tln. siedenden Wassers, sowie in 100 Tln. kalten und 24 Tln. kochenden Alkohols. In Äther ist es wenig löslich. Die wässerige Lösung des Äsculins zeigt noch in sehr starker Verdünnung im auffallenden Licht eine stark blaue Fluoreszenz, welche auf Zusatz von Säuren verschwindet, durch Ätzalkalien aber wieder hervorgerufen wird. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig gefällt; Fehlingsche Kupferlösung wird nach längerem Kochen reduziert. Beim Schütteln mit wenig Salpetersäure entsteht eine gelbe Lösung, die auf Zusatz von Ammoniak tief blutrote Färbung annimmt (Sonnenschein). Löst man etwas Äsculin in etwa 4 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und fügt nach und nach etwas Natriumhypochloritlösung zu, so tritt eine intensiv violette Färbung auf. Chlorwasser färbt die wässerige Äsculinlösung rosa. Brom führt das Äsculin in essigsaurer Lösung in kristallisierbares, bei 194° schmelzendes Dibromäsculin: $C^{15}H^{14}Br^{2}O^{9}$, über. Natriumamalgam erzeugt amorphes, leicht lösliches Hydräsculin. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und Äsculetin: $C^{9}H^{6}O^{4} + H^{2}O$:



$$C^{15}H^{16}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{9}H^{6}O^{4}.$$

Zur Reinigung löst man das Äsculetin in heißem Alkohol, fällt die Lösung mit Bleiacetat, wäscht das Äsculetinblei mit Alkohol und mit heißem Wasser, suspendiert es in siedendem Wasser, zerlegt es mit $H^{2}S$ und filtriert siedend heiß.

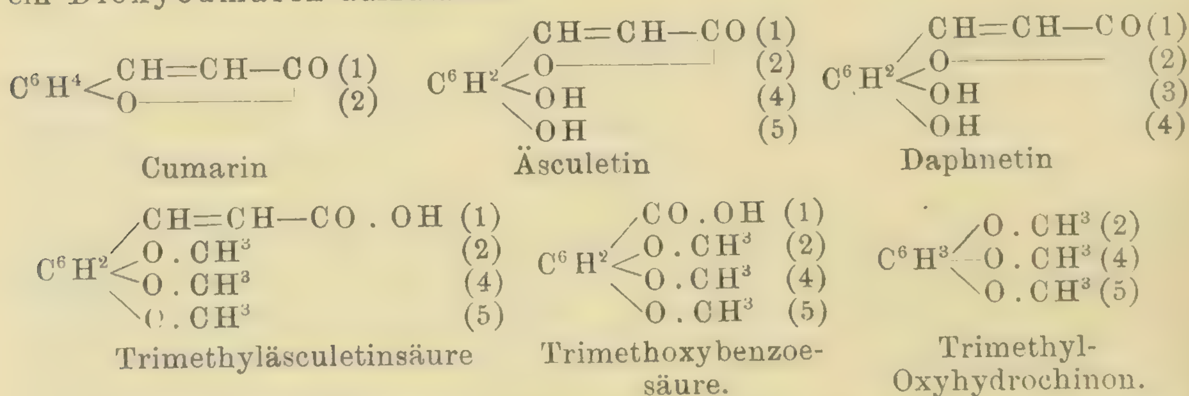
Das **Äsculetin:** $C^{9}H^{6}O^{4} + H^{2}O$, welches in den Samen von *Euphorbia lathyris* (Tahara), sowie in geringer Menge auch in der Kastanienrinde (Rochleder) vorkommt, wird synthetisch, entsprechend dem Daphnetin (s. dort), durch Erhitzen von Oxyhydrochinon mit Äpfelsäure und Schwefelsäure (Will), oder aus Oxyhydrochinonaldehyd (s. S. 1136) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und darauffolgende Verseifung des hierdurch gebildeten Diacetyläsculetins: $C^{9}H^{4}(C^{2}H^{3}O)^{2}O^{4}$ (Schmelzp. 132°) mit Schwefelsäure von 50 Proz. erhalten. Es kristallisiert in feinen, glänzenden, bitter schmeckenden, oberhalb 270° schmelzenden Nadeln, welche wenig löslich in kaltem, leichter in kochendem Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther sind. In Ätzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Seine wässerige Lösung fluoresziert nur sehr wenig; Eisenchlorid färbt dieselbe grün. In der Wärme reduziert es Fehlingsche Kupferlösung und Silberlösung. Salpetersäure führt es in Oxalsäure, kochendes Barytwasser in Äsculetinsäure: $C^{9}H^{8}O^{5} + 2H^{2}O$, kochende Kalilauge in kristallinische Äscioxalsäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$, Natriumamalgam (in einer Kohlensäureatmosphäre) in amorphes Äscorcin: $C^{9}H^{8}O^{4}$, siedende Alkalidisulfitlösung in Paraäsculetin: $C^{9}H^{6}O^{4} + 2\frac{1}{2}H^{2}O$, über. Letzteres bildet undeutliche, stark reduzierend wirkende Kristalle, die leicht löslich in Wasser sind. Ammoniak löst es mit roter, allmählich in Blau übergehender Farbe (Rochleder).

Das Äscorcin: $C^{9}H^{8}O^{4}$, ist ein weißer, pulveriger, in neutralen und sauren Flüssigkeiten kaum, in Alkalien dagegen leicht mit grüner, an der Luft in Rot übergehender Farbe löslicher Stoff. In Berührung mit Ammoniak geht das Äscorcin rasch in rotes Äscorceïn: $C^{9}H^{7}NO^{5}$(?), über.

Wird Äsculetin (1 Mol.) mit Jodmethyl (2 Mol.), festem Kalihydrat (2 Mol.) und etwas Methylalkohol am Rückflußkühler bis zur neutralen Reaktion gekocht, der Methylalkohol abdestilliert und das Reaktionsprodukt mit Wasser und Salzsäure versetzt, so scheidet sich α-Methyläsculetin: $C^9H^5O^3(O.CH^3)$, aus, während Dimethyläsculetin: $C^9H^4O^2(O.CH^3)^2$, in den Mutterlaugen verbleibt und auf Zusatz von Ammoniak gewonnen werden kann. α-Methyläsculetin bildet glänzende, bei 184° schmelzende Nadeln, die fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Ätzalkalien sind. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Dimethyläsculetin bildet, aus Wasser kristallisiert, glänzende, bei 144° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kalten, verdünnten Ätzalkalien sind. Wird Dimethyläsculetin (1 Mol.) mit Ätznatron (2 Mol.), Jodmethyl (2 Mol.) und Methylalkohol 3 Stunden lang auf 100° erhitzt, so entsteht der Methyläther der Trimethyläsculetinsäure, aus dem sich die Trimethyläsculetinsäure: $C^9H^5(CH^3)^3O^5$, leicht durch Verseifung mit Kalihydrat erhalten läßt. Letztere bildet nadelförmige, bei 168° schmelzende Kristalle, die schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heißem Wasser sind. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat geht die Trimethyläsculetinsäure in Trimethoxybenzoesäure: $C^6H^2(O.CH^3)^3—CO.OH$, über, die durch Erhitzen mit Ätzkalk in Trimethyl-Oxyhydrochinon: $C^6H^3(O.CH^3)^3$, verwandelt wird (Will).

α-Äthyläsculetin: $C^9H^5(C^2H^5)O^4$, und Diäthyläsculetin: $C^9H^4(C^2H^5)^2O^4$, werden entsprechend den Methylverbindungen dargestellt. Glänzende Kristalle, die bei 143°, bzw. bei 109° schmelzen. Die alkoholischen Lösungen fluoreszieren blau.

Das Äsculetin ist ebenso wie das damit isomere Daphnetin (s. dort) als ein Dioxycumarin aufzufassen:



Methyläsculin: $C^{15}H^{15}(CH^3)O^9$(?), scheint in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes*, in dem Kraut, den Früchten und den Wurzeln von *Atropa Belladonna*, sowie in vielen anderen Solanaceen enthalten zu sein. Es bildet weiße, nadelförmige Kristalle, welche sich mäßig in kaltem, leicht in warmem Wasser und in Alkohol lösen. Es schmilzt bei 218° (Eykmen). Durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und in β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, gespalten (E. Schmidt).

β-Methyläsculetin: $C^9H^5(CH^3)O^4$, Scopoletin, Chrysatropasäure, Schillerstoff, findet sich in der Wurzel von *Gelsemium sempervirens* (Gelseminsäure), sowie anscheinend als Spaltungsprodukt des Methyläsculins, in der Wurzel von *Scopolia japonica*, *Sc. atropoïdes* und anderer Scopoliaarten, in allen Teilen der Belladonna, sowie in vielen anderen Solanaceen (E. Schmidt). Das β-Methyläsculetin bedingt die Fluoreszenz der wässerigen und alkoholischen Auszüge obiger Pflanzen. Dasselbe bildet glänzende, blaßgelbliche, bei 198 bis 199° schmelzende Nadeln, welche schwer

in kaltem Wasser und in Äther, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in heißem Alkohol und in Chloroform löslich sind. Die wässerige und die alkoholische Lösung zeigen, namentlich auf Zusatz von wenig Alkali, eine schön blaue Fluoreszenz. Alkalische Kupfer- und Silberlösung werden durch β-Methyläsculetin in der Wärme stark reduziert. Goldchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine kobaltblaue Färbung hervor; allmählich tritt Reduktion ein. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung schön grün, Kaliumpermanganat dunkelgrün; auf Zusatz von einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geht letztere Färbung in Indigblau über. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht das β-Methyläsculetin in Äsculetin und CH^3J über.

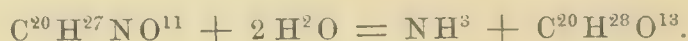
Äsculetinhydrat: $4\,C^9H^6O^4 + H^2O$, ist ebenfalls in geringer Menge in der Kastanienrinde enthalten. Es bildet kleine, weiße, sublimierbare, bei 250° schmelzende Körner (Rochleder).

Das Argyrescin: $C^{27}H^{42}O^{12}$, und dessen Spaltungsprodukte: das Argyrescetin: $C^{21}H^{30}O^6$, die Propäscinsäure: $C^{51}H^{82}O^{24}$, die Äscinsäure: $C^{24}H^{40}O^{12}$, und deren weitere Spaltungsprodukte: das Teläscin: $C^{18}H^{30}O^7$, und das Äscigenin: $C^{12}H^{20}O^2$, sowie das amorphe Aphrodäscin: $C^{52}H^{82}O^{23}$, glycosidartige Verbindungen, welche sich nach Rochleder in den Kotyledonen der reifen Kastanien finden, sind bisher nur wenig charakterisiert. Das gleiche gilt von der Capsuläscinsäure: $C^{13}H^{12}O^8$, welche in den Fruchtschalen der Kastanie enthalten ist.

Amygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 3\,H^2O$ oder $C^6H^5{-}CH{<}^{CN}_{O\,.\,C^{12}H^{21}O^{10}} + 3\,H^2O$, von Robiquet und Boutron 1830 entdeckt und von Liebig und Wöhler 1837 zuerst genauer untersucht, kommt besonders in den bitteren Mandeln (2,5 bis 3,5 Proz.), sowie in den Kernen der Pfirsiche (2 bis 3 Proz.), Aprikosen, Pflaumen (1 Proz.), Kirschen (0,82 Proz.), Äpfel (0,6 Proz.), Birnen und der Lorbeerkirsche (*Prunus lauro-cerasus*) vor (Lehmann). Es findet sich ferner in den Fruchtbeeren, der Rinde, den Blüten und Blättern von *Prunus Padus* (Riegel), in dem Samen von *Eriobotrya japonica* (Hérissey), sowie in den jungen Trieben, Blättern, Blüten usw. zahlreicher Pflanzen aus der Familie der Pomaceen, der Sorbusarten, der Amygdaleen und der strauchartigen Spiräaceen. Das von Wicke, Winckler, Lehmann, Greshoff u. a. aus manchen Pflanzenteilen, so z. B. aus den Kernen von *Prunus avium*, den Blättern von *Prunus lauro-cerasus* und von *Gymnema latifolium* (einer indischen Asclepiadee), von *Rhamnus Frangula*, von *Pygium parviflorum* und *P. latifolium* usw., als amorphe, gummiartige Masse isolierte „amorphe Amygdalin" dürfte zumeist nur aus anderen, Benzaldehydcyanwasserstoff liefernden, ungenügend gereinigten Glycosiden, wie Prulaurasin, Amygdonitrilglycosid usw. bestehen.

Zur Darstellung des Amygdalins werden die von fettem Öl durch kaltes Auspressen möglichst befreiten bitteren Mandeln zur Beseitigung des Emulsins zweimal mit Alkohol von 95 Proz. ausgekocht, die Auszüge nach vollständiger Klärung filtriert, durch Destillation von $^5/_6$ des Alkohols befreit und der Rückstand mit $^1/_2$ Vol. Äther gemischt. Das beim Stehen kristallinisch ausgeschiedene Amygdalin wird alsdann gesammelt, gepreßt, mit Äther gewaschen und endlich aus kochendem Alkohol umkristallisiert. Das Amygdalin kristallisiert aus starkem Alkohol in wasserfreien, glänzenden, weißen Blättchen, aus wässeriger Lösung scheidet es sich in durchsichtigen, prismatischen, 3 Mol. Wasser enthaltenden Kristallen ab. Die Kristalle sind geruchlos, schmecken schwach bitter und zeigen neutrale Reaktion. Das Amygdalin löst sich in 12 Tln. kalten und in jeder Menge kochenden Wassers, sowie in 904 Tln. kalten und in 11 Tln. siedenden Alkohols von 95 Proz. In Äther

ist es unlöslich. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -39{,}7^0$. Bei 110 bis 120^0 wird es wasserfrei, bei 160^0 beginnt es sich zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung gegen 200^0. In Berührung mit Wasser und einer geringen Menge Emulsin oder beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff (s. S. 788). Von konzentrierter Schwefelsäure wird es mit blaßviolettroter Farbe gelöst. Beim Erwärmen des Amygdalins mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich CO^2, und wird Ammoniak, Benzaldehyd und Benzoesäure gebildet. Kaliumpermanganatlösung erzeugt Benzoesäure und Cyansäure. Dampft man das Amygdalin mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade bis zum Sirup ein, so entzieht Äther dem durch Humuskörper schwarz gefärbten Rückstande Links-Mandelsäure: $C^8H^8O^3$ (s. S. 1187). Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird das Amygdalin unter Entwickelung von Ammoniak in die schwer kristallisierbare Amygdalinsäure: $C^{20}H^{28}O^{13}$ oder $C^6H^5 . CH<{}^{CO . OH}_{O . C^{12}H^{21}O^{10}}$, verwandelt:



$$C^{20}H^{27}NO^{11} + 2\,H^2O = NH^3 + C^{20}H^{28}O^{13}.$$

Bei vollständiger Hydrolyse durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren zerfällt die Amygdalinsäure in Para-Mandelsäure und Traubenzucker; bei fraktionierter Hydrolyse wird jedoch zunächst Rechts- und alsdann Links-Mandelsäure gebildet.

Wird das Amygdalin, welches als ein Abkömmling eines bisher unbekannten, jedoch mit der Maltose nicht identischen Disaccharids anzusehen ist, mit dem bei 35^0 bereiteten wässerigen Auszug getrockneter Brauereihefe (Hefemaltase) 7 Tage lang auf 35^0 erwärmt oder 72 Stunden lang der Einwirkung von Salzsäure bei 60^0 ausgesetzt, so spaltet sich 1 Mol. Traubenzucker daraus ab und resultiert das Amygdonitrilglycosid: $C^6H^5 . CH<{}^{CN}_{O . C^6H^{11}O^5}$. Letzteres bildet feine, lange, bei 148^0 schmelzende Nadeln, welche in kaltem Wasser, Alkohol und Aceton leicht löslich sind. Linksdrehend. Dasselbe wirkt nicht reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung ein. Durch Emulsin wird das Amygdonitrilglycosid in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff und Traubenzucker gespalten (E. Fischer, Caldwell, Courtauld).

Das Amygdonitrilglycosid findet sich in den Zweigen von *Prunus Padus* (Hérissey) und in der Rinde von *Prunus serotina* (Power, Moore). Isomer damit sind das Prulaurasin und das Sumbunigrin (s. dort). Wird das Amygdonitrilglycosid mit Traubenzucker und Hefemaltaselösung 3 Monate lang im geschlossenen Rohr auf 35^0 erwärmt, so wird Amygdalin in geringer Menge zurückgebildet (O. Emmerling).

Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure auf wässerige Amygdalinlösung oder auf starkes Bittermandel- oder Kirschlorbeerwasser wird das Chlorhydrat des Phenyläthylamins: $C^6H^5 . C^2H^4 . NH^2$, HCl, gebildet, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 217^0 schmelzenden Blättern kristallisiert (Fileti). Da ein Gemenge von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff unter den gleichen Bedingungen nur Methylamin und kein Phenyläthylamin bildet, so folgt hieraus, daß im normalen Bittermandel- und Kirschlorbeerwasser kein Gemenge, sondern eine Verbindung von Benzaldehyd und Cyanwasserstoff: $C^6H^5{-}CH<{}^{CN}_{OH}$, enthalten ist (s. S. 789).

Das bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin gebildete Benzaldehydcyanhydrin ist zunächst rechtsdrehend, jedoch erleidet es alsbald eine teilweise Inaktivierung durch Razemisierung. Letztere erfolgt vollständig bei der Destillation desselben mit Wasserdämpfen. Das Bittermandelwasser

und das ätherische Bittermandelöl sind daher optisch inaktiv (K. Feist, L. Rosenthaler).

Hydroxylamin führt das Amygdalin in kristallinisches, in Wasser leicht lösliches Amygdalinamidoxim: $C^6H^5 . CH<^{C(N.OH)NH^2}_{O.C^{12}H^{21}O^{11}} + 3 H^2O$, über (H. Schiff).

Isoamygdalin: $C^{20}H^{27}NO^{11} + 2 H^2O$, wird erhalten, wenn Amygdalin (5 g) mit 25 ccm Barytwasser, welches 1,25 g $Ba(OH)^2$ enthält, einige Zeit geschüttelt wird. Dasselbe kristallisiert aus Wasser in weißen Platten oder Nadeln, die sich leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol, schwerer in absolutem Alkohol lösen. Linksdrehend: $[\alpha]_D = - 51,3^0$. Das Isoamygdalin schmilzt bei 125 bis 140°. Durch Emulsin wird es in Traubenzucker und Benzaldehydcyanhydrin gespalten. Beim Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure liefert es inaktive Para-Mandelsäure (Dakin).

Cyanwasserstoff abspaltende Glycoside sind in neuerer Zeit in zahlreichen Pflanzen beobachtet, jedoch als solche bisher nicht isoliert worden, s. Greshoff, Arch. d. Pharmazie 1906, S. 397, 665 und van Itallie, daselbst 1910, S. 251.

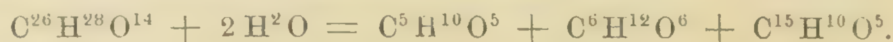
Androsin: $C^{15}H^{20}O^8 + 2 H^2O$, ist von Moore, neben Apocynin (s. S. 1105), Apocyanamarin und anderen Stoffen aus dem Rhizom von *Apocynum androsaemifolium* isoliert worden.

Das Androsin kristallisiert in farblosen, bei 218 bis 220° schmelzenden Nadeln, welche leicht löslich in heißem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in absolutem Alkohol sind. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Apocynin und Traubenzucker.

Das Apocyanamarin: $C^{14}H^{18}O^3 + H^2O$, ist ein in farblosen, bei 170 bis 175° schmelzenden Prismen kristallisierender Bitterstoff. Die Lösung desselben in Essigsäureanhydrid wird durch Schwefelsäure zunächst rot, dann blau und schließlich grün mit rötlichbronzener Fluoreszenz gefärbt.

Apiin: $C^{26}H^{28}O^{14} + H^2O$, von Braconnot, v. Planta und Wallace entdeckt und von Vongerichten eingehend untersucht, ist im Petersiliensamen, in dem vor der Blüte gesammelten Petersilienkraut, sowie in geringerer Menge in den Blättern und Stengeln des Sellerie enthalten. Dasselbe wird gewonnen, indem man Petersilienkraut wiederholt mit Wasser auskocht, die Auszüge heiß koliert, die beim Erkalten sich abscheidende Gallerte sammelt, mit kaltem Wasser wäscht und trocknet. Die trockene Masse wird hierauf wiederholt mit Alkohol ausgekocht und die miteinander gemischten alkoholischen Lösungen werden alsdann mit viel Wasser versetzt, wodurch sich wieder eine Gallerte abscheidet. Letztere Operationen sind so oft zu wiederholen, bis das von der Gallerte abfließende Wasser farblos und die Gallerte selbst heller gefärbt erscheint. Hierauf wird die Gallerte in heißem Alkohol gelöst, die filtrierte Lösung stark konzentriert und der Rückstand bis zum Erkalten beständig umgerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle filtriert man alsdann ab, ehe die Ausscheidung von Gallerte beginnt, und wäscht sie mit heißem Wasser, welches die Gallerte leicht löst, nach (Lindenborn, Vongerichten). Das Apiin bildet feine, weiße, seidenglänzende, geruch- und geschmacklose, bei 228° schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in heißem Alkohol löslich sind. In Äther ist es unlöslich. Aus seiner wässerigen oder alkoholischen Lösung scheidet es sich beim ruhigen Stehen als dicke Gallerte ab. Seine Lösungen sind stark rechtsdrehend. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine braunrote, mit Eisenvitriol eine blutrote Färbung. In Sodalösung und in Ammoniak löst sich das Apiin mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit verdünnter Salpeter-

säure wird Apiin in Nitroapigetrin: $C^{21}H^{19}(NO^2)O^{10}$, ein gelbes, schwer lösliches, kristallinisches Pulver verwandelt. Dasselbe ist die Nitroverbindung des Apigetrins oder Glycoseapigenins, eines Glycosides, welches sich von dem Apiin dadurch unterscheidet, daß es nur noch die Glycosegruppe enthält (A. G. Perkin). Durch Emulsin oder durch Hefe wird das Apiin nicht gespalten. Beim Kochen mit Salzsäure von 14 Proz. wird es dagegen in Apiose, Glycose und Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, zerlegt:



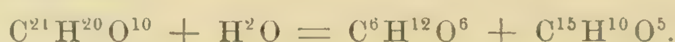
$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2H^2O = C^5H^{10}O^5 + C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Wird das Apiin mit verdünnter Schwefelsäure (1 Proz.) gekocht, so zerfällt es zunächst nur in Apiose: $C^5H^{10}O^5$, und Glycoseapigenin: $C^{21}H^{20}O^{10}$:



$$C^{26}H^{28}O^{14} + H^2O = C^5H^{10}O^5 + C^{21}H^{20}O^{10}.$$

Das Glycoseapigenin kann dann durch Einwirkung von Emulsin oder von verdünnter Salzsäure weiter in Apigenin: $C^{15}H^{10}O^5$, und Traubenzucker gespalten werden:



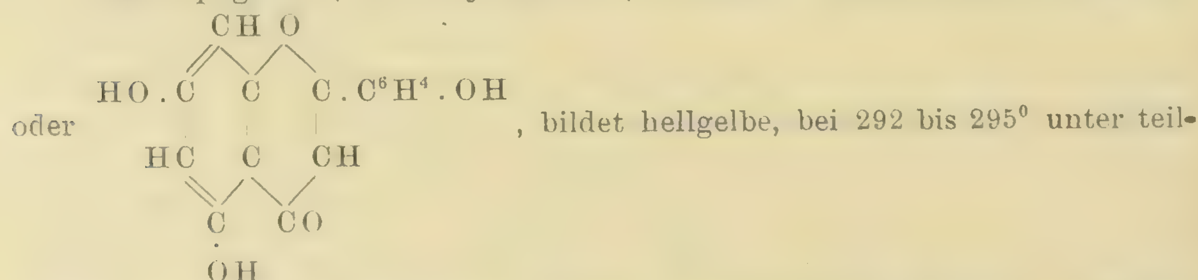
$$C^{21}H^{20}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Apiin ist daher als ein Apiose-Apigeninglycosid zu bezeichnen.

Die Apiose: $C^5H^{10}O^5$ oder $(CH^2.OH)^2C.OH—CH.OH—CH:O$, leitet sich von der Erythrose (s. S. 307) durch Ersatz eines Wasserstoffatoms durch die $CH^2.OH$-Gruppe ab. Dieselbe bildet eine sirupartige Masse, welche abweichend von den Pentosen (s. S. 309) weder Furfurol als Zersetzungsprodukt, noch die Phloroglucinreaktion liefert. Durch Oxydation mit Brom in wässeriger Lösung geht die Apiose in sirupartige Tetraoxyisovaleriansäure: $C^5H^6(OH)^4O^2$ (Apionsäure), durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor in Isovaleriansäure: $C^5H^{10}O^2$, über.

Glycoseapigenin: $C^{21}H^{20}O^{10} + H^2O$, bildet eine weißgelbe, kristallinische Masse, die gegen 215 bis 220° schmilzt. Dasselbe löst sich leicht in verdünntem, schwer in konzentriertem Alkohol. Fehlingsche Kupferlösung wird nicht davon reduziert. Durch 5stündiges Kochen mit Natronlauge von 25 Proz. wird das Glycoseapigenin gespalten in CO^2, Para-Oxyacetophenon und Glycosephloroglucin: $C^{12}H^{16}O^8$; gelbes, in Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliches Pulver. Linksdrehend. Apiin wird unter den gleichen Bedingungen in CO^2, Para-Oxyacetophenon und sirupartiges Apioseglycosephloroglucin: $C^{17}H^{24}O^{12}$, zerlegt.

Das Apigenin, Trioxyflavon (s. S. 1901), Oxychrysin: $C^{15}H^{10}O^5$,



oder [Formel], bildet hellgelbe, bei 292 bis 295° unter teilweiser Zersetzung sublimierbare Nadeln, welche leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Para-Oxybenzoesäure und etwas Ameisensäure und Oxalsäure. Beim Kochen mit starker Kalilauge liefert Apigenin Phloroglucin und Para-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4—CO—CH^3$ (Schmelzp. 108°).

Synthetisch ist das Apigenin erhalten durch 12stündiges Erhitzen von Anissäuremethyläther: $CH^3O.C^6H^4—CO.OCH^3$, und Trimethylphloroglucin-

Acetophenon: $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^3$, mit Natrium auf 120° und Kochen des hierbei gebildeten Produktes $(CH^3O)^3C^6H^2—CO—CH^2—CO.C^6H^4.OCH^3$ mit starker Jodwasserstoffsäure. Auch durch Einwirkung von Brom auf Trimethoxy-Flavanon (s. S. 1902) und sukzessive Behandlung des hierbei gebildeten Tribromsubstitutionsproduktes mit alkoholischer Kalilauge und Jodwasserstoffsäure läßt sich Apigenin darstellen (Kostanecki).

Methylapigenin: $C^{15}H^9(CH^3)O^5$, **Acacetin,** scheint in den Blättern von *Robinia pseudacacia* vorzukommen; farblose Nadeln (A. G. Perkin).

Oxyapiinmethyläther: $C^{27}H^{30}O^{15} + H^2O$ oder $C^{26}H^{26}O^{13}(OH)(O.CH^3) + H^2O$, findet sich in dem aus Petersilienkraut dargestellten Rohapiin. Dieses Glycosid ist bisher nicht im reinen Zustande bekannt, ist jedoch dem Apiin sehr ähnlich. Beim Kochen mit Salzsäure liefert es Glycose, Apiose und Luteolin-Methyläther: $C^{15}H^9O^5.OCH^3$, der in gelben bei 250° schmelzenden Nadeln kristallisiert (Vongerichten).

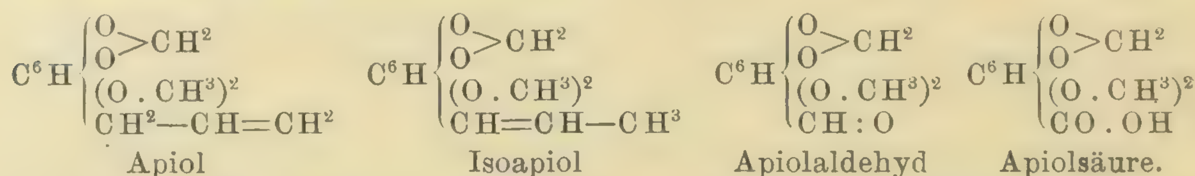
Aus den bei 277 bis 283° siedenden Anteilen des ätherischen Petersilienöles erhielten Bignami und Testoni durch Oxydation mit Kaliumpermanganat Myristicinsäure: $C^9H^8O^5$ (s. S. 1329), Tetramethyl-Apianolcarbonsäure: $C^6H(O.CH^3)^4—CO.OH$, weiße, bei 87° schmelzende Nadeln bildend, und Trimethylgallussäure (s. Iridin).

Aus dem fetten Öl der Petersiliensamen läßt sich durch Verseifung die mit der Ölsäure isomere Petroselinsäure: $C^{18}H^{34}O^2$, isolieren. Dieselbe schmilzt bei 33 bis 34° und liefert bei der Oxydation mit $KMnO^4$ eine bei 122° schmelzende Dioxystearinsäure: $C^{18}H^{34}(OH)^2O^2$. Bei der Spaltung des Ozonids entsteht Laurinsäure: $C^{12}H^{24}O^2$ (Vongerichten).

Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$ (Petersiliencampher, s. S. 1345), welches in dem Samen der Petersilie neben Apiin und ätherischem Öl enthalten ist, wird aus denselben durch Extraktion mit Alkohol, Abdestillieren des Alkohols von den erhaltenen Auszügen und Behandeln des Destillationsrückstandes mit Äther gewonnen. Hierbei bleibt das Apiin ungelöst zurück, während das Apiol in Lösung geht und beim freiwilligen Verdunsten sich in Kristallen ausscheidet. Das Apiol bildet lange, weiße, spröde Nadeln von schwachem Petersiliengeruch. Es schmilzt bei 30° und siedet gegen 300°. Das geschmolzene Apiol bleibt lange Zeit flüssig. In Wasser ist es unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blutroter Farbe. Wird die verdünnt alkoholische Lösung des Apiols mit Chlorwasser bis zur Trübung und dann mit einigen Tropfen Salmiakgeist versetzt, so tritt eine intensive, jedoch bald verschwindende Rotfärbung ein (Jorissen). Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Kaliumdichromat und Schwefelsäure führen das Apiol in Apiolaldehyd: $C^{10}H^{10}O^5$, über: farblose, bei 102° schmelzende, mit $NaHSO^3$ und mit Hydroxylamin verbindbare Nadeln. Durch Kaliumpermanganat wird das Apiol in Apiolsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ und in eine Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$ übergeführt. Die Apiolsäure bildet farblose, bei 175° schmelzende, in Wasser sehr schwer lösliche Nadeln, die bei 5stündigem Erhitzen mit der 15fachen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) auf 130 bis 140°, durch Abspaltung der CO.OH-Gruppe, in CO^2 und Apion: $C^9H^{10}O^4$, verwandelt werden. Letzteres bildet Nadeln, die bei 70° schmelzen und mit Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist das Apion unlöslich. Die Verbindung $C^{12}H^{16}O^6$, welche neben Apiolsäure (s. oben) gebildet wird, kristallisiert in Blättchen, die schwer löslich in Äther, leichter löslich in heißem Wasser und in Alkohol sind. In Ätzalkalien ist dieselbe unlöslich. Schmelzpunkt 122°.

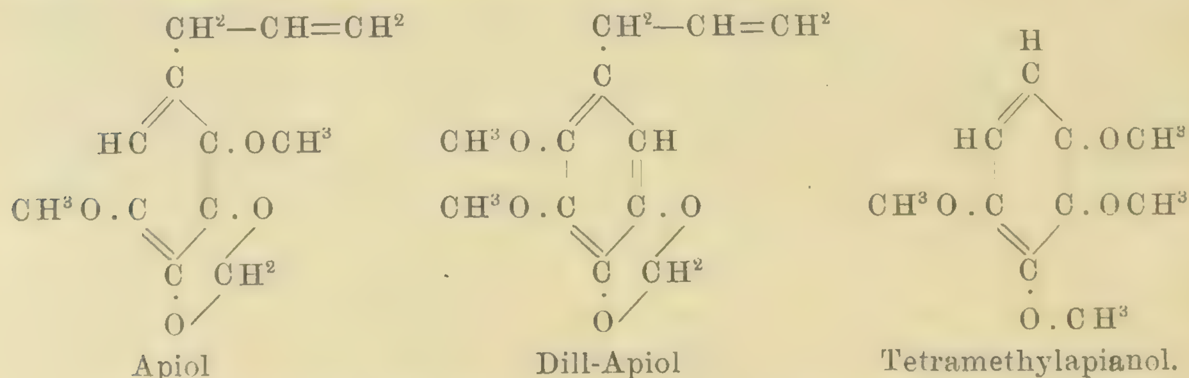
Wird die Apiolsäure mit alkoholischer Kalilauge auf 180° erhitzt, so geht sie in das zweiatomige Phenol: $C^6H^2(O.CH^3)^2(OH)^2$, über. Letzteres ist als der Dimethyläther eines vieratomigen Phenols, des Apianols: $C^6H^2(OH)^4$ (1 : 2 : 3 : 4), zu betrachten. Das Dimethylapianol schmilzt bei 105 bis 106° und siedet bei 298°. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung desselben zunächst violettschwarz, dann braunschwarz. Durch Methylierung kann das Dimethylapianol in das bei 89° schmelzende Tetramethylapianol: $C^6H^2(O.CH^3)^4$, verwandelt werden (Ciamician, Silber).

Wird Apiol 10 bis 15 Stunden lang mit der zweifachen Menge KOH und der zehnfachen Menge Alkohol gekocht, so geht es in Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Letzteres bildet quadratische Tafeln, die bei 55 bis 56° schmelzen. In Wasser ist das Isoapiol unlöslich, ebenso in Ätzalkalien; in Äther und heißem Alkohol ist es leicht löslich. Gegen Oxydationsmittel verhält es sich ähnlich wie das Apiol. Natrium führt das Isoapiol in alkoholischer Lösung in Dihydroisoapiol: $C^{12}H^{16}O^4$, welches bei 35° schmilzt und bei 292° siedet, über (Angeli). Dem Apiol und dem Isoapiol kommen die folgenden Konstitutionsformeln zu:



Apiol Isoapiol Apiolaldehyd Apiolsäure.

Dill-Apiol: $C^{12}H^{14}O^4$, findet sich in den hochsiedenden Anteilen des aus ostindischem Dillsamen und aus spanischem Dillkraut bereiteten Dillöls, sowie im Maticoöl (s. S. 1366). Dasselbe bildet eine dicke, ölige, fast geruchlose Flüssigkeit, die bei 285° siedet. Gegen konzentrierte Schwefelsäure verhält sich das Dill-Apiol wie gewöhnliches Apiol. Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht es in das bei 44° schmelzende, in glänzenden Prismen kristallisierende Dill-Isoapiol: $C^{12}H^{14}O^4$, über. Das Dill-Apiol und das Dill-Isoapiol sind ähnlich konstituiert wie das Apiol und Isoapiol, da sie sämtlich dasselbe Tetramethylapianol (s. oben) liefern:



Apiol Dill-Apiol Tetramethylapianol.

Durch Oxydation geht das Dill-Apiol in Dill-Apiolaldehyd: $C^{10}H^{10}O^5$ (Schmelzp. 75°), und in Dill-Apiolsäure: $C^{10}H^{10}O^6$ (Schmelzp. 151 bis 152°), über. Das Dimethylapianol: $C^6H^2(O.CH^3)^2(OH)^2$, aus Dill-Apiol ist schwer kristallisierbar (Ciamician und Silber, Thoms).

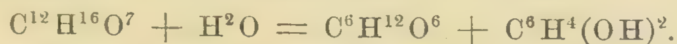
Über das Allyl-Tetramethoxybenzol s. S. 1345.

Arbutin: $C^{12}H^{16}O^7 + H^2O$ oder $C^6H^4(O.C^6H^{11}O^5)OH + H^2O$, kommt neben **Methylarbutin:** $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + H^2O$ oder $C^6H^4(O.C^6H^{11}O^5)(O.CH^3) + H^2O$, Ellagsäure und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (s. dort), in den Blättern der Bärentraube (*Arctostaphylos uva ursi*), des Wintergrüns (*Pyrola umbellata*), der *Chimophila maculata*, *Pyrola chlorantha*, *P. elliptica* und vielleicht noch einiger anderer Ericaceen, sowie in den Blättern von *Vaccinium Vitis idaea*

und *V. Myrtillus* (Vacciniin) vor (Kawalier, Zwenger, Himmelmann, Claasen, Hlasiwetz, Habermann, Schiff u. a.). In reinem Zustande (frei von Methylarbutin) findet sich das Arbutin in den Blättern des Birnbaumes und der Quitte, sowie nahezu einheitlich in den Blättern von *Pyrola rotundifolia* (Bourquelot, Fichtenholz).

Zur Darstellung des Arbutins versetzt man die wässerige Abkochung der Bärentraubenblätter mit Bleiessig, befreit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff von Blei, dampft zur Kristallisation ein und reinigt die ausgeschiedenen Kristalle durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle. Um aus dem auf diese Weise erhaltenen Gemisch von Arbutin und Methylarbutin, das reine Arbutin zu isolieren, löst man 15 g davon in 500 ccm Alkohol von 95 Proz. und fügt die klare Lösung von 10 g Kalihydrat in 125 ccm Alkohol von 25 Proz. zu. Hierdurch scheidet sich Arbutinkalium als sirupartige, allmählich kristallinisch erstarrende Masse aus. Nach erfolgter Klärung gießt man die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab, wäscht denselben mit 20 ccm Alkohol und löst ihn alsdann in der Wärme in 75 ccm Alkohol und 7 ccm Eisessig. Nach Zusatz von 5 g $CaCO^3$ verdunstet man das Gemisch zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit größeren Mengen von wasserhaltigem Essigäther aus, woraus sich beim Erkalten das reine Arbutin: $C^{12}H^{16}O^7 + H^2O$, ausscheidet (Hérissey).

Das reine Arbutin bildet lange, weiße, glänzende, bitter schmeckende Nadeln, die leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, wenig in Äther löslich sind. Im lufttrockenen Zustande schmilzt das Arbutin bei 142 bis 143°, wasserfrei bei 194 bis 195°. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -63{,}45^0$ (wasserfrei). Seine wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid blau gefärbt. Beim Behandeln mit Emulsin oder beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Hydrochinon: $C^6H^4(OH)^2$:



$$C^{12}H^{16}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)^2.$$

Beim Kochen mit Braunstein und Schwefelsäure liefert es Chinon: $C^6H^4O^2$ (s. S. 1112) und Ameisensäure. Durch Eintragen in starke, mit Eis gekühlte Salpetersäure geht das Arbutin in Dinitroarbutin: $C^{12}H^{14}(NO^2)^2O^7$, über; lange, gelbe Nadeln.

Prüfung. Die Reinheit des zu arzneilichen Zwecken empfohlenen Arbutins ergibt sich durch das Äußere, die Flüchtigkeit und den Schmelzpunkt. Es sei klar und mit neutraler Reaktion in Wasser löslich; es sei frei von Metallen (Blei).

Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + H^2O$, ist als naturelles Produkt bisher nicht frei von Arbutin, dem es sehr ähnlich ist, erhalten. Dasselbe bildet nadelförmige, weiße Kristalle, die etwas leichter löslich sind als die des Arbutins. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -65^0$. Durch Emulsin usw. wird es in Glycose und Methylhydrochinon: $C^6H^4\begin{cases}OH\\OCH^3\end{cases}$, gespalten. Durch Stehenlassen einer alkoholischen Lösung von Methylhydrochinonkalium: $C^6H^4\begin{cases}OK\\OCH^3\end{cases}$, und Acetochlorglycose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$ (durch Einwirkung von Glycose auf Acetylchlorid erhalten), wird ein Methylarbutin: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7 + \frac{1}{2}H^2O$, gebildet, welches in glänzenden, bei 168° schmelzenden Nadeln kristallisiert, deren Lösung durch Eisenchlorid nicht gebläut wird (Michael). Ein jenem Methylarbutin sehr ähnliches, jedoch bei 175 bis 176° schmelzendes Glycosid: $C^{12}H^{15}(CH^3)O^7$, wird gebildet beim Erhitzen gleicher Moleküle Arbutin, CH^3J und KOH, gelöst in Methylalkohol, am Rückflußkühler. Die Lösung dieses Methylarbutins wird durch Eisenchlorid ebenfalls nicht blau gefärbt.

Dieses Methylarbutin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. In Alkohol von 95 Proz. löst es sich bei 18° 1:45,6, in wasserfreiem Essigäther 1:434 (Schiff, Bourquelot).

Benzoyl-Arbutin: $C^{12}H^{15}(C^7H^5O)O^7$, ist als **Cellotropin** arzneilich empfohlen. Zu dessen Darstellung soll die wässerige Lösung von 22 Tln. Arbutin unter Umschütteln allmählich mit 8 bis 10 Tln. Benzoylchlorid versetzt und die Mischung nach jedem Zusatz mit Natronlauge neutralisiert werden. Das hierbei ausgeschiedene weiße Pulver soll alsdann gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und schließlich aus heißem Wasser umkristallisiert werden. Weißes, kristallinisches Pulver, welches in 1300 Tln. kaltem und 80 Tln. siedendem Wasser, leicht in Alkohol löslich ist (Villmar).

Asebotoxin nennt Eykman ein amorphes, giftiges Glycosid, welches sich in den Blättern von *Andromeda japonica* findet. Zur Gewinnung desselben wird das wässerige, eingeengte Extrakt mit Chloroform ausgeschüttelt und die erzielte Lösung mit Petroleumäther gefällt. Farblose, glasartige Masse, die mäßig in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform löslich ist. Durch konzentrierte Salzsäure wird das Asebotoxin blau, durch konzentrierte Schwefelsäure rot gefärbt.

Aus obigem, durch Chloroform erschöpftem Extrakt kann, nach Fällung mit Bleiacetat, durch Eindampfen des durch H^2S wieder entbleiten Filtrats ein zweites Glycosid, das Asebotin: $C^{24}H^{28}O^{12}$, isoliert werden. Letzteres bildet farblose, bei 147,5° schmelzende Nadeln, die leicht in heißem Wasser und in Alkohol, schwer in Äther und in Chloroform löslich sind. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Traubenzucker und kristallisierbares Asebogenin: $C^{18}H^{18}O^7$.

Die als Aseboquercetin: $C^{24}H^{16}O^{11}$, Asebofuscin: $C^{18}H^{18}O^8$, und Asebopurpurin bezeichneten Substanzen der Blätter der *Andromeda japonica* sind bisher wenig bekannt.

Atractylsäure: $C^{30}H^{54}S^2O^{18}$ (Atractylin, Carlininsäure), findet sich als Kaliumsalz: $C^{30}H^{52}K^2S^2O^{18}$, in der Wurzel von *Atractylis gummifera*. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes wird die frische Wurzel direkt mit Alkohol von 95 Proz. ausgekocht oder die getrocknete Wurzel zunächst mit heißem Wasser extrahiert, der Auszug eingedampft und der Rückstand mit Alkohol von 85 Proz. ausgekocht. Die beim Erkalten dieser alkoholischen Auszüge erhaltenen Kristalle sind durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, zu reinigen. Farblose, bitter schmeckende Nadeln, die sich in Wasser und verdünntem Alkohol leicht lösen. Bei 160° spaltet sich daraus Valeriansäure ab. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure spaltet sich das atractylsaure Kalium in eine ölige Substanz, Schwefelsäure, Valeriansäure und eine Pentose. Die freie Atractylsäure ist im reinen Zustande nicht bekannt (Lefranc, Angelico).

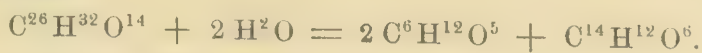
Aucubin: $C^{13}H^{18}O^8 + H^2O$, findet sich neben viel Rohrzucker in den verschiedenen Organen von *Aucuba japonica*. Der Gehalt an diesem Glycosid steigt von der Wurzel aufwärts zu dem Stengel, den Blättern und den Samen (3 Proz.). Beim Trocknen der Pflanze verschwindet ein Teil des Aucubins (Bourquelot, Hérissey). Auch in anderen Aucubaarten, in Garriaarten, sowie in den verschiedenen Plantagoarten ist dieses Glycosid enthalten (Bourdier). Zur Darstellung des Aucubins kocht man 1 Tl. der zerkleinerten, frischen Aucuba- oder Plantagosamen mit der 4fachen Menge Alkohol $^3/_4$ Stunden lang, entfernt alsdann den Alkohol aus dem Filtrat durch Destillation, verdünnt den Rückstand mit Wasser so weit, daß die Flüssigkeit nur noch 12 bis 14 Proz. Rohrzucker (bei Anwendung von Aucuba-

samen) enthält und vergärt dieselbe hierauf mit Bierhefe. Nach Verlauf von 4 bis 5 Tagen wird die Flüssigkeit alsdann unter Zusatz von etwas $CaCO^3$ aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert, mit Tierkohle entfärbt und zur Trockne verdunstet. Der Rückstand ist schließlich aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren. Das Aucubin bildet farblose, bei 180° schmelzende Kristalle, die das Kristallwasser erst langsam bei 115 bis 120° verlieren. Bei 20 bis 22° ist es in Wasser zu 35,6 Proz., in Alkohol von 95 Proz. zu 1,1 Proz., in Methylalkohol zu 13,8 Proz. löslich. Von Äther und Chloroform wird es nicht gelöst. Linksdrehend. Verdünnte Mineralsäuren spalten das Aucubin schon bei gewöhnlicher Temperatur in Traubenzucker und Aucubigenin: $C^7H^8O^3$ (?). Das gleiche geschieht durch Emulsin. Das Aucubigenin bleibt zunächst ohne Färbung in Lösung, jedoch zersetzt es sich sehr rasch unter Abscheidung eines schwarzen Niederschlags (Bourquelot, Hérissey).

Bakankosin: $C^{16}H^{23}NO^8 + H^2O$, findet sich in den Samen von *Strychnos Vacacoua*, und zwar in den unreifen zu 3,6, in den reifen zu 0,92 Proz. Zur Darstellung werden die von der Schale befreiten Samen gemahlen, dann mit Äther entfettet und hierauf mit heißem Alkohol extrahiert. Der alkoholische Auszug wird alsdann, unter Zusatz von etwas $CaCO^3$, zur Trockne abdestilliert, der Rückstand hierauf in Wasser gelöst und die Lösung mit etwas Oberhefe zur Beseitigung des Rohrzuckers der Gärung überlassen. Nach Verlauf von 24 Stunden wird die Flüssigkeit dann filtriert, zur Sirupskonsistenz eingedampft und der Kristallisation überlassen. Die Kristalle sind schließlich aus Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, umzukristallisieren. Das Bakankosin bildet große, farblose, orthorhombische Kristalle, die bei 157° schmelzen. Bei weiterem Erhitzen wird die Masse wieder fest, um gegen 200° von neuem zu schmelzen. Linksdrehend. 1 Tl. wasserfreies Bakankosin löst sich bei 20° in 12,4 Tln. Wasser, 55,7 Tln. Alkohol von 95 Proz. und 3164,5 Tln. wasserfreiem Essigäther. Durch verdünnte Mineralsäuren und durch Emulsin wird das Bakankosin langsam unter Bildung von Traubenzucker gespalten. Das Bakankosin besitzt keine ausgeprägt giftigen Eigenschaften (Bourquelot, Hérissey).

Baptisin: $C^{26}H^{32}O^{14} + 9H^2O$, findet sich neben Cytisin (s. S. 1670) — Baptitoxin — in der Wurzel von *Baptisia tinctoria* (Gorter). Zur Darstellung des Baptisins wird die zerkleinerte Wurzel mit Alkohol von 60 Proz. extrahiert, der Alkohol von den Auszügen abdestilliert, der Rückstand mit Soda alkalisch gemacht und zur Entfernung des Cytisins mit Chloroform ausgeschüttelt. Aus der ausgeschüttelten Flüssigkeit scheidet sich allmählich das Baptisin kristallinisch aus. Dasselbe ist nach dem Abpressen aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren.

Das Baptisin bildet dünne, weiße Nadeln, die wasserfrei bei 240° schmelzen. Es ist schwer löslich in Wasser und kaltem, verdünntem Alkohol. Linksdrehend. Vanadinschwefelsäure färbt sich zunächst violett, dann blau; jodsäurehaltige Schwefelsäure löst es mit violetter Farbe, die allmählich in Blaugrau, Blau, Grün und schließlich Gelb übergeht. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Baptisin in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und Baptigenin: $C^{14}H^{12}O^6$, gespalten:



$$C^{26}H^{32}O^{14} + 2H^2O = 2C^6H^{12}O^5 + C^{14}H^{12}O^6.$$

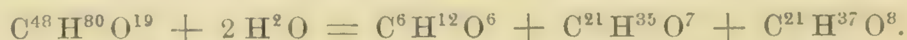
Das Baptigenin: $C^{14}H^9O^3(OH)^3$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine weiße Nadeln, die sich bei 250° bräunen, ohne zu schmelzen. Gegen jodsäurehaltige Schwefelsäure verhält es sich wie das Baptisin. Salpetersäure von 1,5 spez. Gew. erzeugt neben anderen Verbindungen Styphnin-

säure (s. S. 1109). Beim Schmelzen mit Kalihydrat werden Brenzcatechin, Resorcin und Ameisensäure gebildet. Kochende Natronlauge von 5 Proz. führt das Baptigenin in Baptigenetin: $C^{12}H^{10}O^{4}$, über, welches aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 148° schmelzenden Blättchen kristallisiert. $KMnO^{4}$ oxydiert das Baptigenin in alkalischer Lösung zu Piperonal (s. S. 1140) — Gorter.

Pseudobaptisin: $C^{27}H^{30}O^{14}$, wurde von Gorter aus einem käuflichen Baptisin (Merck) isoliert. Dasselbe bildet feine, weiße, bei 247 bis 248° schmelzende Nadeln, die sich aus verdünntem Alkohol mit $7\frac{1}{2}$ oder 4 Mol. $H^{2}O$ ausscheiden. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Rhamnose, Traubenzucker und Pseudobaptigenin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, gespalten. Letzteres ist ein weißes, kristallinisches Pulver, welches in Wasser und Alkohol bei 15° unlöslich ist und bei 270° noch nicht schmilzt. Beim Kochen mit Natronlauge von 5 Proz. wird das Pseudobaptigenin in Ameisensäure und Baptigenetin: $C^{12}H^{10}O^{4}$ (s. oben), zerlegt.

Wird die Natriumverbindung des Pseudobaptigenins mit Jodäthyl und Alkohol 4 Stunden auf 160° erhitzt, so wird unter Abspaltung von Ameisensäure Pseudobaptigin: $C^{14}H^{10}O^{4}$, gebildet; farblose, bei 172° schmelzende Blättchen. Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge von 3 Proz. wird das Pseudobaptigin in Ameisensäure und Methyl-Baptigenetin: $C^{12}H^{9}(CH^{3})O^{4}$, zerlegt; feine, weiße, bei 129° schmelzende Nadeln (Gorter).

Bryonin: $C^{48}H^{80}O^{19}$ (Walz), das Glycosid der Wurzel von *Bryonia alba*, wird erhalten, indem man den wässerigen Auszug des alkoholischen Extrakts der trockenen Wurzel mit Bleiessig ausfällt, das Filtrat, nach Abscheidung des Bleies durch $H^{2}S$, mit Gerbsäure versetzt, aus dem hierdurch entstandenen Niederschlag die Gerbsäure durch Bleioxyd oder Zinkoxyd wieder abscheidet und das Filtrat verdampft. Nach Behandlung des Rückstandes mit Äther wird derselbe mit Alkohol extrahiert und die Lösung verdunstet. Zur weiteren Reinigung kann dieses Bryonin nochmals in wenig Alkohol gelöst und das Bryonin aus dieser Lösung alsdann mit Äther gefällt werden. Das Bryonin ist ein farbloser, zerreiblicher, amorpher, bitter schmeckender Stoff, der leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Äther löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Bryonin mit schmutzig kirschroter, Vanadinschwefelsäure mit violetter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Angaben von Walz in Glycose und die amorphen Verbindungen Bryoretin: $C^{21}H^{35}O^{7}$ (?), und Hydrobryoretin: $C^{21}H^{37}O^{8}$ (?):



$$C^{48}H^{80}O^{19} + 2\,H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{21}H^{35}O^{7} + C^{21}H^{37}O^{8}.$$

Nach Masson kommt dem Bryonin die Formel $C^{34}H^{50}O^{9}$ zu und zerfällt dasselbe beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker und harzartiges Bryogenin: $C^{14}H^{20}O^{2}$:

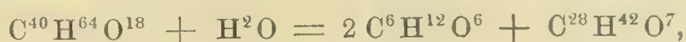


$$C^{34}H^{50}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + 2\,C^{14}H^{20}O^{2}.$$

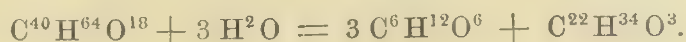
Als Bryoresin bezeichnet Masson ein amorphes, rotbraunes Harz, welches neben Bryonin in der Bryoniawurzel enthalten ist.

Caincin: $C^{40}H^{64}O^{18}$ (Caincasäure, Caincabitter), findet sich in der Wurzelrinde von *Chiococca racemosa*. Zur Darstellung desselben wird die Wurzelrinde mit Alkohol ausgekocht, das Filtrat mit alkoholischer Bleizuckerlösung ausgefällt und aus der abermals filtrierten Flüssigkeit das Caincin durch Zusatz von Bleiessig abgeschieden. Letzterer Niederschlag wird alsdann in Wasser suspendiert, durch $H^{2}S$ zersetzt und das Filtrat zur Kristallisation eingedampft. Das Caincin kristallisiert aus verdünntem Alkohol in feinen, weißen, geruchlosen Nadeln von hintennach bitterem und kratzendem

Geschmack. In Wasser (1:600) und in Äther ist es schwer löslich, leicht löslich in kochendem Alkohol. Das Caincin ist eine schwache Säure, deren Salze jedoch nicht kristallisierbar sind. Durch kochende, verdünnte Salzsäure wird es in Glycose und amorphe Chiococcasäure $C^{28}H^{42}O^7$, gespalten, durch anhaltendes Kochen mit alkoholischer Salzsäure dagegen in Glycose und Caincetin: $C^{22}H^{34}O^3$, welches sich in gallertartigen Massen abscheidet, zerlegt (Rochleder):



$$C^{40}H^{64}O^{18} + H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{28}H^{42}O^7,$$



$$C^{40}H^{64}O^{18} + 3\,H^2O = 3\,C^6H^{12}O^6 + C^{22}H^{34}O^3.$$

Beim Schmelzen mit Kalihydrat zerfällt das Caincetin in Buttersäure und amorphes Caincigenin: $C^{14}H^{24}O^2$.

Calmatambin: $C^{19}H^{22}O^{13} + 2\,H^2O$, kommt in der Rinde des Calmatambaums (1,1 Proz.), wahrscheinlich *Canthium glabrifolium*, vor. Zur Darstellung wird das Essigätherextrakt der gepulverten Rinde in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Bleiessig und dann mit H^2S behandelt. Die zum Sirup eingedampfte Lösung wird hierauf im Vakuum ausgetrocknet und der Rückstand mit heißem, trockenen Essigäther extrahiert. Wird dann auf je 300 ccm der heißen Lösung 1 ccm Wasser zugesetzt, so scheidet sich das Glycosid beim Erkalten in farblosen Nadeln aus, die lufttrocken bei 100°, getrocknet bei 144 bis 145° schmelzen. Das Calmatambin ist in Wasser und Alkohol leicht, in Essigäther schwer löslich. Linksdrehend. Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren wird es in Traubenzucker und Calmatambetin: $C^{13}H^{15}O^7 . OCH^3 + \frac{1}{2}H^2O$ gespalten. Letzteres bildet farblose, bei 148 bis 149° schmelzende Kristalle, die wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigäther sind. Wird durch die Lösung des Calmatambetins in Salzsäure von 1 Proz. Wasserdampf geleitet, so resultiert ein gelb gefärbtes Destillat, in welchem scharlachrote, bei 91° schmelzende, aromatisch riechende Kristalle: $C^{11}H^{12}O^3$, suspendiert sind (Pyman).

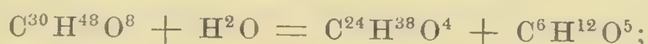
Die **Cathartinsäure**, zum Teil an Calcium und Magnesium gebunden, soll den wirksamen Bestandteil der Sennesblätter und vielleicht auch der Faulbaumrinde, sowie auch der Blätter von *Albizzia Saponaria* bilden. Zur Darstellung derselben vermischt man nach Dragendorff und Kubly den zum Sirup eingedampften wässerigen Auszug der Sennesblätter mit dem gleichen Volum Alkohol, filtriert den ausgeschiedenen Schleim ab und fällt das Filtrat mit absolutem Alkohol vollständig aus. Der hierdurch entstandene schwarze, klebrige Niederschlag wird hierauf mit absolutem Alkohol gewaschen, in wenig Wasser wieder gelöst, die Lösung durch Alkohol abermals ausgefällt und das ausgeschiedene Cathartinsäuresalz von neuem in Wasser gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet man alsdann durch einige Tropfen Salzsäure die etwa noch vorhandenen Eiweißstoffe ab und fällt dann nach deren Entfernung die Cathartinsäure durch weiteren Salzsäurezusatz aus. Die weitere Reinigung derselben wird durch Auflösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Äther bewirkt. Die Cathartinsäure bildet eine amorphe, braune, nach dem Trocknen schwarze Masse, welche unlöslich in Wasser und in Äther, löslich in Alkohol und in wässerigen Ätzalkalien ist. Aus letzterer Lösung wird sie durch Säuren wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure wird sie in alkoholischer Lösung in Zucker und amorphe Cathartogeninsäure übergeführt. Die Cathartinsäure wirkt stark purgierend, dieselbe dürfte jedoch kaum eine einheitliche Verbindung sein, selbst wenn sie zur weiteren Reinigung noch (nach Gensz) durch Fällung mit Bleiacetat in das Bleisalz verwandelt wird.

A. Tschirch und E. Hiepe isolierten aus dem wässerigen Auszuge der Sennesblätter einen kristallinischen Stoff: $C^{14}H^{10}O^{5}$, sowie eine als Senna-Rhamnetin bezeichnete Verbindung, Stoffe, die als solche jedoch nicht präexistierend vorhanden sind. Durch Ausziehen mit verdünntem Ammoniak und Übersättigen dieser Auszüge mit Salzsäure resultierte amorphes, rotbraunes Anthragluco-Sennin. Aus letzterem konnte durch Ausziehen mit Äther ein mit dem Aloe-Emodin (s. S. 1255) identisches Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, Chrysophansäure, sowie amorphes Glucosennin: $C^{22}H^{18}O^{8}$, erhalten werden. Durch Extraktion des mit Äther erschöpften Anthraglucosennins mit Aceton resultierte amorphes, in Petroleumäther lösliches Senna-Isoemodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, und gelbbraunes Senna-Rhamnetin. Nach der Behandlung des Anthraglucosennins mit Äther, Aceton und Alkohol verbleibt schwarzes, nur in Alkalien lösliches Sennanigrin, ein Umwandlungsprodukt eines primär vorhandenen, nicht näher bekannten Senna-Glycosids.

Als **Cephalanthin:** $C^{22}H^{34}O^{6}$, bezeichnet C. Mohrberg ein giftiges Glycosid, welches neben kristallinischem Cephalin und Cephalethin, Verbindungen, die in alkalischer Lösung stark fluoreszieren, sowie Cephalanthusgerbsäure und Cephalanthussaponin in der Rinde von *Cephalanthus occidentalis*, einer nordamerikanischen Rubiacee, enthalten ist. Zur Darstellung des Cephalanthins extrahiert man die zerkleinerte Rinde zunächst mit kaltem Wasser und kocht sie dann mit verdünnter Kalkmilch aus. Den letzteren Auszug dampft man, nach dem Filtrieren, auf ein mäßiges Volum ein, leitet hierauf CO^{2} durch die Flüssigkeit, filtriert von neuem und fällt dann das Cephalanthin durch Salzsäure aus. Die weitere Reinigung geschieht durch Lösen dieses Niederschlages in Essigäther, Verdunsten dieser Lösung, Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Wasser. Das Cephalanthin ist ein amorphes, weißliches Pulver, welches noch in einer Verdünnung von 1:15000 bitter schmeckt. Es ist in Wasser, Äther und Chloroform schwer löslich, in Alkohol, Essigäther und Natronlauge leicht löslich. Durch Kochen mit Säuren in alkoholischer Lösung zerfällt es in Traubenzucker und einen kristallinischen Stoff, das Cephalantheïn: $C^{16}H^{18}O^{3}$. Mit Salzsäure eingedampft, nimmt das Cephalanthin eine schön violette Farbe an.

Cerberin: $C^{27}H^{40}O^{8}$, ist ein giftiges, in den Samenkernen von *Cerbera Odollam* zu 0,08 bis 0,16 Proz. enthaltenes Glycosid. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten Kerne zunächst durch Auspressen von Fett und durch Auskochen mit Wasser von Extraktivstoffen befreit, hierauf wiederholt mit Alkohol von 90 Proz. heiß extrahiert und die alkoholischen Auszüge durch Destillation von dem größten Teil des Alkohols befreit. Die restierende Flüssigkeit wird alsdann, nach Entfernung des ausgeschiedenen Fettes, längere Zeit beiseite gestellt. Das allmählich ausgeschiedene Rohcerberin wird hierauf mit Petroleumäther gewaschen und aus absolutem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, umkristallisiert. Das Cerberin bildet farblose, stark bitter schmeckende, kleine Kristalle, die bei 191 bis 192° schmelzen. Das Cerberin löst sich bei 20° in 5555 Tln. Wasser, 12,4 Tln. Alkohol von 90 Proz., 178 Tln. Äther und 8,8 Tln. Chloroform zu linksdrehenden Flüssigkeiten. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Cerberin mit orangegelber, allmählich in Violett und schließlich in Blau übergehender Farbe. Durch Kochen mit Schwefelsäure in einer Lösung in Alkohol von 70 Proz. wird es in Zucker und in gelbes, amorphes, bei 85,5° schmelzendes Cerberetin: $C^{19}H^{26}O^{4}$, gespalten. Letzteres ist in Wasser fast unlöslich (Plugge).

α-**Chinovin:** $C^{30}H^{48}O^{8}$ nach Hlasiwetz; $C^{38}H^{62}O^{11}$ nach Liebermann; $C^{39}H^{64}O^{11}$ nach Oudemans (Chinovasäure, Chinovabitter), kommt vor in der Rinde der *China nova surinamensis (Buena magnifolia)* — Pelletier, Caventou —, in den meisten echten Chinarinden (Winckler), in allen Teilen der auf Java kultivierten *China Calisaya* (0,5 bis 2,5 Proz.) — de Vry —, und wie es scheint auch in der Tormentillwurzel (Remboldt) und in der Rinde von *Esenbeckia febrifuga* (Buchner). Um es zu gewinnen, zieht man die *China nova* zur Entfernung der Chinovagerbsäure (s. S. 1480) zunächst mit Wasser aus, kocht alsdann den Rückstand mit Kalkmilch, preßt die Flüssigkeit ab und fällt daraus das Chinovin durch Salzsäure. Die ausgeschiedenen braunen Flocken sind hierauf nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu lösen, die Lösung ist durch Tierkohle zu entfärben und das Chinovin von neuem durch Salzsäure zu fällen. Diese Operationen sind so oft zu wiederholen, bis das Chinovin rein weiß erscheint. Das Chinovin bildet eine gummiartige Masse oder zerrieben ein weißes, intensiv bitter schmeckendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Seine Lösungen sind rechtsdrehend. Bei der Behandlung mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Chinovasäure und in Chinovazucker: $C^{6}H^{12}O^{5}$ (Chinovose), welcher sich jedoch unter diesen Bedingungen mit Alkohol zu Äthylchinovosid oder Chinovit: $C^{6}H^{11}O^{5} . C^{2}H^{5}$, verbindet; nach Hlasiwetz:



$$C^{30}H^{48}O^{8} + H^{2}O = C^{24}H^{38}O^{4} + C^{6}H^{12}O^{5};$$

nach Liebermann:



$$C^{38}H^{62}O^{11} = C^{32}H^{48}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{4} + H^{2}O;$$

nach Oudemans:



$$C^{39}H^{64}O^{11} = C^{33}H^{50}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{4} + H^{2}O.$$

Die letzten beiden Gleichungen würden der Bildung der Chinovose: $C^{6}H^{12}O^{5}$ nicht Rechnung tragen.

Die Chinovasäure bildet ein weißes, sandiges, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol ist. In Ammoniak, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden ist sie löslich, ohne jedoch diese Basen ganz zu neutralisieren. Die Lösungen der Chinovasäure sind rechtsdrehend. Bei 300° zerfällt sie in CO^{2} und kristallinische Brenzchinovasäure. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Chinovasäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwickelung von Kohlenoxyd und Bildung von kristallisierbarer Novasäure und gelbem, kristallisierbarem Chinochromin: $C^{26}H^{38}O^{2}$(?). Wird die Brenzchinovasäure mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor 4 Stunden lang auf 200° erhitzt, so entsteht Chinoterpen: $(C^{10}H^{16})^{n}$, als kopalartiges, blau fluoreszierendes Glas.

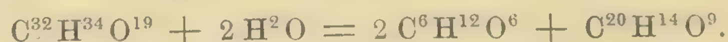
Chinovit: $C^{6}H^{11}O^{5} . C^{2}H^{5}$, bildet eine hygroskopische, glasartige, rechtsdrehende Masse, welche süß und hinterher bitter schmeckt. Der Chinovit ist nicht gärungsfähig. In der Hitze reduziert er Fehlingsche Lösung nur sehr wenig; durch Oxydation mit Salpetersäure resultiert Oxalsäure. Der Chinovit löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther. Derselbe ist destillierbar und durch 1½stündiges Erhitzen mit der dreifachen Menge Schwefelsäure von 5 Proz. wird der Chinovit in Chinovose: $C^{6}H^{12}O^{5}$, und Äthylalkohol übergeführt (s. S. 310).

β-**Chinovin** findet sich nur in den sogenannten Cuprea-Chinarinden (von Remigiaarten) — Liebermann, Giesel —. Dasselbe wird ähnlich

wie das α-Chinovin dargestellt, nur wird es zur Reinigung noch mehrmals in das aus Alkohol kristallisierende Ammoniumsalz übergeführt. Das β-Chinovin bildet schuppige, bei 235° schmelzende Kristalle, welche unlöslich in Wasser, sowie in absolutem Äther und Essigäther (Unterschied vom α-Chinovin), leicht löslich in Alkohol sind. Das β-Chinovin verhält sich ähnlich wie das α-Chinovin, und liefert auch dieselben Spaltungsprodukte.

Chionanthin: $C^{22}H^{28}O^{10} + 2\,H^2O$, wird von W. v. Schulz ein Glycosid genannt, welches in der Stamm- und Wurzelrinde von *Chionanthus virginica* enthalten ist. Zu dessen Darstellung wird die zerkleinerte Rinde wiederholt mit Petroleumäther ausgekocht. Nach dem Abdestillieren des Petroleumäthers verbleibt eine mit Fett gemischte Kristallmasse, aus welcher durch Auskochen mit Wasser das Chionanthin isoliert werden kann. Das Chionanthin bildet glänzende, weiße Kristallflitter, welche schwer löslich in kaltem Wasser und in kaltem Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol sind. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker und einen rotbraunen, harzartigen Stoff gespalten.

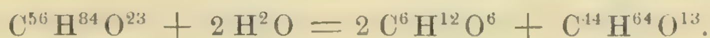
Cichoriin: $C^{32}H^{34}O^{19} + 4^1/_2\,H^2O$ (nach Nietzki), wird aus den getrockneten Blüten von *Cichorium intybus* (4 Proz.) dargestellt, indem man dieselben mit Alkohol von 60 Proz. auskocht, den Auszug von Alkohol befreit, mit Essigsäure ansäuert und mit Bleiacetat versetzt. Das Filtrat ist alsdann durch H^2S zu entbleien, abermals zu filtrieren und zum Sirup einzudampfen. Der nach 12stündigem Stehen gebildete Kristallbrei ist hierauf durch Absaugen von Mutterlauge zu befreien, der Rückstand mit kaltem Wasser zu waschen und endlich aus heißem Wasser umzukristallisieren. Das Cichoriin bildet weiße, bei 215 bis 220° schmelzende Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser und in Äther, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol sind. Ätzalkalien und Ammoniak lösen es mit gelber Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und das in kochendem Wasser schwer lösliche, bei 250 bis 255° schmelzende, in Nadeln kristallisierende Cichoriigenin: $C^{20}H^{14}O^9$:



$$C^{32}H^{34}O^{19} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{20}H^{14}O^9.$$

Colocynthin: $C^{56}H^{84}O^{23}$ (nach Walz), das wirksame Glycosid der Coloquinten, der Früchte von *Citrullus Colocynthis*, die es besonders im Mark, weniger in den Kernen enthalten, wird aus dem mittels schwachem Alkohol bereiteten, völlig ausgetrockneten Coloquintenextrakt dargestellt, indem man dasselbe mit kaltem Wasser auszieht und die filtrierte Lösung zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig ausfällt. Das Filtrat wird hierauf durch H^2S entbleit, alsdann, nach dem Verjagen des H^2S, mit Gerbsäure, unter Vermeidung eines Überschusses, gefällt, der beim Erwärmen harzartig zusammenballende Niederschlag ausgewaschen und in alkoholischer Lösung durch Bleihydroxyd zerlegt. Die abfiltrierte Flüssigkeit wird hierauf durch H^2S von Blei befreit, durch Tierkohle entfärbt und endlich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Das zurückbleibende Colocynthin ist schließlich noch mit wasserfreiem Äther zu waschen. Das Colocynthin bildet gewöhnlich eine gelbe, amorphe, intensiv bitter schmeckende Masse, selten wird es in feinen, büschelförmigen Nadeln erhalten. Es löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Äther. Es zeichnet sich durch stark purgierende Wirkung aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit hochroter, allmählich in Braun übergehender Farbe; Froehdesches Reagens nimmt es mit kirschroter Farbe auf, Vanadinschwefelsäure löst es mit tiefroter, vom Rand her allmählich blau werdender Farbe (Johannson). Durch Kochen mit

verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und harzartiges Colocyntheïn: $C^{44}H^{64}O^{13}$:



$$C^{56}H^{84}O^{23} + 2\,H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{44}H^{64}O^{13}.$$

Colocynthitin ist von Walz ein zweiter, bisher wenig bekannter Bestandteil der Coloquinten genannt worden, welcher geschmacklose, mikrokristallinische Prismen bildet.

Aus der wässerigen Lösung des Coloquintenextraktes mit Äther, der nur harzartige Bestandteile aufnimmt, konnten Power und Moore einen zweiatomigen Alkohol, das Citrullol: $C^{22}H^{36}O^{2}(OH)^{2}$, abscheiden. Das Citrullol kristallisiert aus Pyridin in farblosen, bei 285 bis 290° schmelzenden Tafeln, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln fast unlöslich sind. Das Harz der Coloquinten enthält eine kleine Menge α-Elaterin (s. S. 1909).

Die Samen der Wassermelone, *Cucurbita Citrillus,* enthalten 19,9 Proz. fettes Öl, sowie im wasserlöslichen Teil des Alkoholextrakts Cucurbitol: $C^{24}H^{40}O^{4}$, einen bei 260° schmelzenden, in Nadeln kristallisierenden Alkohol.

Die Kürbiskerne, *Cucurbita pepo*, enthalten 34,3 Proz. fettes Öl, sowie Oxycerotinsäure: $C^{26}H^{52}O^{3}$ (Schmelzp. 99°). Ein spezifisch bandwurmtreibender Bestandteil ist daraus bisher nicht isoliert (Power, Salway).

Die Früchte von *Cucumis trigonus* enthalten Colocynthin und Elaterin (s. S. 1909), Naylor, Chappel.

Condurangin: $C^{38}H^{54}(O.CH^{3})^{2}O^{14}$. Die Kenntnis der in der Condurangorinde, der Rinde von *Marsdenia Condurango*, enthaltenen Glycoside, welche in den Eigenschaften Ähnlichkeit mit dem Vincetoxin (s. dort) zeigen, ist bisher noch lückenhaft.

Durch Äther werden der Condurangorinde 8,2 Proz. ihres Gewichtes entzogen: ätherisches Öl, Fett, Kautschuk, Harz usw. Das ätherische Öl (0,3 Proz.) enthält etwa 30 Proz. einer neutralen, aromatisch riechenden, bei 225° siedenden Flüssigkeit von 0,927 spez. Gew. und ein Gemisch hochmolekularer Fettsäuren.

Die mit Äther erschöpfte Rinde gibt an heißen Alkohol Condurangin, Condurit und Kohlehydrate ab. Zur Gewinnung des Condurangins wird das alkoholische Extrakt so oft mit größeren Mengen von Aceton behandelt, als noch etwas gelöst wird. Die Acetonlösung wird hierauf von Aceton befreit, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und diese Lösung mit so viel Chloroform verdünnt, bis eine flockige Ausscheidung (A) erfolgt. Die geklärte Chloroformlösung wird alsdann durch Destillation von Chloroform befreit und der Rückstand wiederholt mit kaltem Äther behandelt. Diese Behandlung mit Chloroform und Äther ist mit dem ungelöst bleibenden Condurangin so oft zu wiederholen, bis das restierende Produkt bei 146 bis 147° völlig unverändert bleibt (Ausbeute etwa 3 Proz.).

Das Condurangin ist ein amorphes, hellgelbes, hygroskopisches Pulver von bitterem Geschmack. Optisch inaktiv. Erhitzt, sintert es bei 147 bis 152° zusammen, schmilzt jedoch erst bei 184 bis 186°. Condurangin löst sich leicht in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform; in Äther und Benzol ist es unlöslich.

Durch 3stündiges Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (5 Proz.) wird das Condurangin unter Entwickelung eines eigenartigen Geruchs in Traubenzucker und eine amorphe, rotbraune, leicht veränderliche Substanz: $C^{34}H^{50}O^{11}$, gespalten. Letztere ist kein einheitliches Produkt. Dasselbe ist schwer löslich in Wasser, löslich in wenig Alkohol. Bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge liefert es Zimtsäure (K. Kubler).

Die wässerige Lösung des Condurangins reagiert sauer und schäumt beim Schütteln; sie trübt sich beim Erwärmen und liefert (noch bei einem Gehalt von 2 Proz.) schon unter 100° eine Gallerte, die sich beim Erkalten wieder auflöst. Durch Chlornatrium, Ammoniumcarbonat, Kaliumacetat und andere Salze wird das Condurangin aus seiner wässerigen Lösung ausgeschieden. Auch durch Jod-Jodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure wird die mit einer Mineralsäure versetzte Conduranginlösung gefällt.

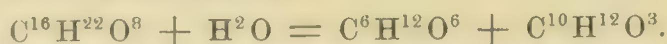
Condurit: $C^6H^{10}O^4$ oder $C^6H^6(OH)^4$, wird der durch Chloroform abgeschiedenen Substanz (A, s. oben) durch heißes Wasser entzogen. Die wässerige Lösung wird alsdann mit Bleihydroxyd und nach dem Filtrieren mit H^2S behandelt. Aus der so gereinigten und hierauf zum dicken Extrakt eingedampften Flüssigkeit wird dann der Condurit durch Auskochen mit absolutem Alkohol isoliert. Der Condurit bildet beiderseits abgeschrägte, vierseitige, bei 142 bis 143° schmelzende Prismen von süßem Geschmack. Derselbe löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol. Optisch inaktiv. Beim Erwärmen mit Salzsäure liefert der Condurit unter Rotfärbung Brenzcatechin (K. Kubler).

Der Kawarwurzel, einer gegen Krebs empfohlenen Asclepiadee, läßt sich ein dem Condurangin ähnliches, amorphes Glycosid, das **Kawarin,** entsprechend der Darstellung des Condurangins (s. oben), entziehen (R. Boehm, K. Kubler).



Coniferin: $C^{16}H^{22}O^8 + 2\,H^2O$, oder $C^6H^3 \begin{cases} CH{=}CH{-}CH^2.OH & (1) \\ O.CH^3 & (3) \\ O.C^6H^{11}O^5 & (4) \end{cases} + 2\,H^2O$,

findet sich im Frühjahr und zu Anfang des Sommers im Cambialsaft der Nadelhölzer (Hartig, Kubel, Tiemann, Haarmann). Es kommt nach Lippmann ferner vor im verholzten Gewebe der Zuckerrüben, im Spargel, in der Schwarzwurzel (*Scorzonera hispanica*), sowie in der Holzsubstanz überhaupt. Um es zu gewinnen, wird der Cambialsaft, den man durch Abschaben der von der Rinde befreiten, frisch gefällten Stämme erhält, zur Koagulation des Eiweißes aufgekocht, auf $^1/_5$ eingedampft und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden durch Umkristallisation aus kochendem Wasser unter Anwendung von etwas Tierkohle gereinigt. Das Coniferin bildet farblose, durchsichtige, glänzende, schwach bitter schmeckende, bei 185° schmelzende Nadeln, welche sich wenig in kaltem Wasser (1 : 200), leicht in heißem Wasser und in Alkohol lösen. In Äther ist es unlöslich. Linksdrehend. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelvioletter, allmählich in Rot übergehender Farbe auf; Wasser scheidet aus dieser Lösung ein indigblaues Harz ab. Mit Phenol und konzentrierter Salzsäure befeuchtet, färbt es sich, besonders im Sonnenlicht, intensiv blau. Die blaue Färbung, welche ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan durch Phenol im Licht erleidet (s. S. 1071), ist bedingt durch den Gehalt des Holzes an Coniferin. Beim Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure liefert das Coniferin eine blaue Färbung. Eine Lösung von Phloroglucin in Salzsäure wird durch Coniferin tiefrot gefärbt. Über das Verhalten gegen Thymol und Salzsäure siehe S. 907, Holzschliffnachweis. Verdünnte Säuren zersetzen es in der Wärme in Glycose und harzartige Produkte. Durch Emulsin wird es in Glycose und Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^3$, gespalten (Tiemann, Haarmann):



$$C^{16}H^{22}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{10}H^{12}O^3.$$

Der Coniferylalkohol: $C^{10}H^{12}O^3$, bildet weiße, geruchlose, bei 73 bis 74° schmelzende Kristalle, welche wenig in heißem Wasser, leicht in Äther

weniger leicht in Alkohol löslich sind. Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert er ebenso wie das Coniferin Vanillin (s. S. 1137 u. f.). Durch Kaliumpermanganat wird das Coniferin in die in glänzenden, bei 212° schmelzenden Nadeln kristallisierende Glycovanillinsäure oder Zuckervanillinsäure: $C^8H^7O^4 . C^6H^{11}O^5 + H^2O$, verwandelt. Bei der Reduktion mit Natriumamalgam geht der Coniferylalkohol in Eugenol über.

Läßt man ein Gemisch aus 10 Tln. Coniferin, 300 Tln. Wasser und 8 Tln. CrO^3 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so geht das Coniferin in Glycovanillin: $C^{14}H^{18}O^8 + H^2O$, über (Tiemann). Letzteres bildet farblose, bei 192° schmelzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser, etwas schwieriger in Alkohol, gar nicht in Äther löslich sind. Nach Rawton findet sich das Glycovanillin in der Wurzel und in den Früchten von *Avena sativa*. Durch Emulsin und durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt das Glycovanillin in Traubenzucker und in Vanillin. Kaliumpermanganat oxydiert es zu Glycovanillinsäure (s. oben), Natriumamalgam reduziert es zu Glycovanillylalkohol: $C^{14}H^{20}O^8 + H^2O$. Letzterer kristallisiert in farblosen, bei 120° schmelzenden, in Wasser und in Alkohol leicht löslichen Nadeln.

Convallamarin: $C^{23}H^{44}O^{12}$, ist nach Walz neben Convallarin: $C^{34}H^{62}O^{11}$, in den Maiblumen enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete, während der Blüte oder nach dem Verblühen mit der Wurzel gesammelte Pflanze zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol aus. Der wässerige Auszug, welcher das Convallamarin enthält, wird mit Bleiessig ausgefällt, das Filtrat durch H^2S entbleit und mit Gerbsäure versetzt. Der entstandene Niederschlag ist alsdann zu sammeln, auszuwaschen, zu trocknen, mit Alkohol auszuziehen, die Tinktur mit Bleihydroxyd zu digerieren, das Filtrat durch H^2S von neuem zu entbleien und zu verdunsten. Mit dem Rückstande ist nach Extraktion mit Äther die Behandlung mit Gerbsäure usw. zu wiederholen. Der alkoholische, vorwiegend das Convallarin enthaltende Auszug wird gleichfalls mit Bleiessig behandelt, das Filtrat entbleit und zur Kristallisation eingedampft. Aus der ausgeschiedenen kristallinischen Masse wird das Convallarin durch Abpressen und Waschen mit Äther isoliert.

Das Convallamarin bildet ein weißes, kristallinisches, bittersüß schmeckendes, emetisch wirkendes Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht, in Äther und in Chloroform fast unlöslich ist. Linksdrehend. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker (nach Votocek Galactose und eine Methylpentose) und kristallinisches Convallamaretin: $C^{20}H^{36}O^8$.

Convallarin kristallisiert in rechtwinkligen Säulen, die kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther sind. Durch Einwirkung von Säuren zerfällt es in Glycose (nach Votocek Methylpentose) und kristallinisches Convallaretin: $C^{14}H^{26}O^3$. Konzentrierte Schwefelsäure löst Convallamarin und Convallarin mit gelber Farbe, die jedoch bald in Braun und allmählich in Kirschrot übergeht.

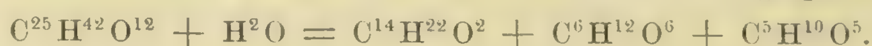
Das ätherische Öl der Maiblumenblätter (0,058 Proz.) enthält neben flüssigen Bestandteilen ein bei 61° schmelzendes Stearopten (H. Haensel).

Curangin: $C^{48}H^{76}O^{20}$ (?), nennt Boorsma ein fiebervertreibendes Glycosid des Krautes von *Curanga amara*, einer Scrophularinee. Zur Darstellung desselben wird das zerkleinerte Kraut mit Essigäther ausgezogen, der Essigäther dann abdestilliert und die alkoholische Lösung des Rückstandes durch Zusatz von Bleiacetat von Verunreinigungen befreit. Das

Filtrat wird hierauf durch H^2S entbleit, alsdann zur Trockne verdampft und der Rückstand durch Behandeln mit einem Gemisch aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Chloroform, unter Anwendung von Tierkohle, gereinigt. Das Curangin ist ein amorphes, bei 172° schmelzendes Pulver, welches wenig löslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und wasserhaltigem Essigäther ist. Beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure tritt eine purpurrote Färbung auf. Mit Phenylhydrazin liefert das Curangin eine bei 163° schmelzende Verbindung. Durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure (2 Proz.) wird es in Rhamnose und Curangaegenin: $C^{30}H^{46}O^7$(?), gespalten. Letzteres soll aus einem in Äther löslichen und einem in Äther unlöslichen Teil bestehen, die beide federförmige, bei 132° schmelzende Kriställchen bilden, welche leicht löslich in Alkohol, Essigäther und Aceton, unlöslich in Natronlauge sind.

Cyclamin[1]: $C^{20}H^{34}O^{10}$ (nach Klinger), kommt in den Knollen von *Cyclamen europaeum* (De Luca), in der Wurzel von *Primula veris* und vielleicht noch in anderen Primulaceen (Mutschler) vor. Zur Darstellung kocht man die zerschnittenen Cyclamenknollen mit Alkohol von 65 bis 70 Proz. aus, konzentriert die erzielten Auszüge und überläßt sie dann der Kristallisation. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Behandeln der Lösungen mit Tierkohle ist dasselbe weiter zu reinigen. Das Cyclamin bildet ein weißes, kristallinisches, hygroskopisches, bei 236° schmelzendes Pulver, dessen Staub heftig zum Niesen reizt. In Wasser löst es sich langsam (1 : 500) zu einer opalisierenden, scharf und kratzend schmeckenden, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit auf. An Alkohol von 96 Proz. erfordert es bei 15° 71 Tle. zur Lösung. In Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es zunächst mit gelber, dann mit violetter Farbe. Durch verdünnte Salzsäure wird es in amorphes Cyclamiretin: $C^{15}H^{22}O^2$, und einen gärungsfähigen Zucker gespalten.

Nach F. Plzák kommt dem Cyclamin die Formel $C^{25}H^{42}O^{12}$ zu; durch verdünnte Schwefelsäure soll es in Cyclamiretin: $C^{14}H^{22}O^2$, Traubenzucker und eine rechtsdrehende Pentose, die Cyclose: $C^5H^{10}O^5$, gespalten werden:



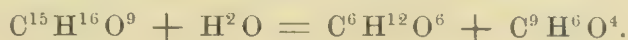
$$C^{25}H^{42}O^{12} + H^2O = C^{14}H^{22}O^2 + C^6H^{12}O^6 + C^5H^{10}O^5.$$

Das Osazon der Cyclose schmilzt bei 151°.

Daphnin: $C^{15}H^{16}O^9 + 2\,H^2O$, das mit dem Äsculin isomere Glycosid der Rinde von *Daphne Mezereum* und *D. alpina*, ist von Gmelin und Baer entdeckt und von Vauquelin, Zwenger, Rochleder u. a. näher untersucht. Dasselbe wird aus dem alkoholischen Extrakt der Seidelbastrinde dargestellt, indem man dasselbe mit Wasser auszieht, die Lösung mit Bleizucker fällt und das Filtrat alsdann mit Bleiessig versetzt. Letzterer, das Daphnin enthaltende Niederschlag wird hierauf mit Wasser ausgewaschen, in Wasser suspendiert, durch H^2S zerlegt, das Filtrat zum Sirup eingedampft und zur Abscheidung von Harz mit Wasser verdünnt. Nach abermaligem Eindampfen schüttelt man die Flüssigkeit zur vollständigen Entfernung des beigemengten Harzes mit Äther aus und überläßt den Rückstand dann der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle sind endlich mit kaltem Wasser zu waschen und aus heißem Wasser umzukristallisieren. Das Daphnin bildet farblose, durchsichtige, bei 200° schmelzende Prismen von bitterem und adstringierendem Geschmack. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, etwas mehr in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Wasser und in sieden-

[1]) Vielleicht identisch mit Saponin.

dem Alkohol. In Äther ist es unlöslich. Ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Salpetersäure färbt Daphnin in der Kälte rot, in der Wärme entsteht Oxalsäure. Eisenchlorid färbt Daphninlösung bläulich. Durch Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Emulsin wird es in Glycose und Daphnetin: $C^9H^6O^4$, gespalten:



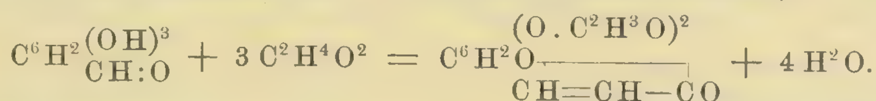
$$C^{15}H^{16}O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^4.$$

Synthetisch wird das Daphnetin erhalten, indem man ein inniges Gemisch äquivalenter Mengen von Pyrogallol und Äpfelsäure mit der zweifachen Gewichtsmenge konzentrierter Schwefelsäure übergießt und auf einem Drahtnetz rasch bis zum beginnenden Schäumen erwärmt. Hierauf entfernt man die Flamme und gießt die abgekühlte Masse, nachdem sich die Reaktion von selbst beendet hat, in die 5fache Menge Eiswasser. Das ausgeschiedene Daphnetin ist durch Umkristallisieren aus verdünntem Eisessig oder verdünntem Alkohol zu reinigen (v. Pechmann):



$$C^6H^6O^3 + C^4H^6O^5 = C^9H^6O^4 + 3H^2O + CO.$$

Das bei 129° schmelzende Diacetyl-Daphnetin: $C^9H^4(C^2H^3O)^2O^4$, entsteht beim 5stündigen Erhitzen von Pyrogallylaldehyd (s. S. 1136) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 170 bis 180° (Gattermann):



$$C^6H^2\begin{matrix}(OH)^3\\ CH{:}O\end{matrix} + 3\,C^2H^4O^2 = C^6H^2\begin{matrix}(O.C^2H^3O)^2\\ O\overline{\qquad\qquad}|\\ CH{=}CH{-}CO\end{matrix} + 4\,H^2O.$$

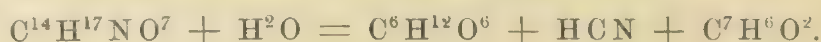
Durch Erwärmen mit Schwefelsäure von 50 Proz. läßt sich das Diacetyl-Daphnetin in Daphnetin verwandeln.

Das **Daphnetin** bildet gelbliche, bei 253 bis 256° schmelzende, sublimierbare Prismen, welche leicht in kochendem Wasser und siedendem Alkohol, wenig in Äther löslich sind. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne, auf Zusatz von Soda rot werdende Färbung hervor. Das Daphnetin reduziert Silbernitrat- und alkalische Kupferlösung. Das Daphnetin ist als ein Dioxycumarin (s. S. 1218) anzusehen. Gegen Alkyljodid und KOH verhält es sich ähnlich wie das Äsculetin (s. dort).

Datiscin: $C^{21}H^{20}O^{11} + H^2O$, ist in der Wurzel von *Datisca cannabina*, welche in Lahore zum Gelbfärben von Seide benutzt wird, sowie in den Blättern jener Pflanze enthalten. Die Wurzeln werden zur Darstellung mit Methylalkohol extrahiert, die Auszüge zum Sirup konzentriert, daraus durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ Vol. heißen Wassers harzartige Stoffe abgeschieden und die klare Flüssigkeit zur Kristallisation verdunstet. Das Datiscin kristallisiert in farblosen, glänzenden, bei 190° schmelzenden, bitter schmeckenden Blättchen, welche wenig in kaltem, reichlicher in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, wenig in Äther löslich sind. In ätzenden Alkalien löst es sich mit tief gelber Farbe. Beim Schmelzen mit Ätzkali liefert es Salicylsäure; bei der Oxydation mit Salpetersäure Oxalsäure und Pikrinsäure. Verdünnte Säuren zerlegen es in Rhamnose (nach Korczynski und Marchlewski Traubenzucker) und gelbes, nadelförmiges, bei 268° schmelzendes Datiscetin: $C^{15}H^{10}O^6$. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Datiscetin mit gelber Farbe, gleichzeitig tritt eine stark blaue Fluoreszenz auf. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert auch das Datiscetin Salicylsäure, beim Kochen mit Kalilauge Phenol und Salicylsäure; durch Einwirkung der Salpetersäure entstehen Pikrinsäure und Nitrosalicylsäure vom Schmelzp. 226° (Stenhouse, Schunck, Marchlewski).

Dhurin: $C^{14}H^{17}NO^7$, kommt in den jungen Pflanzen von *Sorghum vulgare* vor und kann denselben durch siedenden Alkohol entzogen werden. Farb-

lose, in Wasser und in Alkohol lösliche Kristalle. Durch Emulsin und durch verdünnte Säuren wird das Dhurin in Traubenzucker, Cyanwasserstoff und Paraoxybenzaldehyd: $C^6H^4(OH)CH:O$, gespalten:



$$C^{14}H^{17}NO^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + HCN + C^7H^6O^2.$$

Durch Erwärmen mit Alkalien liefert das Dhurin NH^3 und Dhurinsäure: $C^{14}H^{18}O^9$, welche durch verdünnte Salzsäure in Traubenzucker und Para-Oxymandelsäure (s. S. 1192) gespalten wird (Dunstan, Henry).

Diosmin nennt Spica ein in den Blättern von *Diosma crenata* in wechselnder Menge vorkommendes Glycosid, welches gewisse Ähnlichkeit mit dem in den Buccoblättern ebenfalls vorkommenden Hesperidin zeigt. Zur Darstellung desselben werden die Buccoblätter zunächst mit Petroleumäther, dann mit siedendem Alkohol von 80 bis 85 Proz. extrahiert. Aus dem genügend konzentrierten Auszug wird das Diosmin durch Zusatz von Ammoniumcarbonatlösung und Wasser abgeschieden und durch Waschen mit kaltem Alkohol und mit Äther gereinigt. Das reine Diosmin ist ein weißer, kristallinischer, geruch- und geschmackloser Stoff, der in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich ist. Rasch erhitzt, schmilzt das Diosmin bei 243 bis 244°. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es langsam in Glycose und in eine bei 120 bis 130° schmelzende kristallinische Substanz zerlegt.

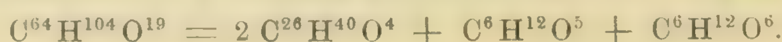
Epheuglycosid: $C^{32}H^{52}O^{10} + 2H^2O$, wird erhalten, indem man Epheublätter zunächst mit heißem Wasser vollständig erschöpft und dann nach dem Auspressen mit Alkohol von 90 Proz. in der Wärme extrahiert. Der alkoholische Auszug wird hierauf wiederholt mit Tierkohle behandelt, der Alkohol alsdann abdestilliert, der Rückstand in wenig heißem Alkohol wieder gelöst, die Lösung heiß filtriert und unter Umrühren so weit eingedampft, bis reichliche Kristallausscheidung eintritt. Den Kristallbrei bringt man hierauf auf ein Heißwasserfilter, saugt die Mutterlauge ab und wäscht die Kristalle mit wenig kaltem Alkohol nach. Durch Umkristallisieren aus Aceton oder aus heißem Alkohol kann das Glycosid weiter gereinigt werden.

Das Epheuglycosid bildet weiße, bei 233° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, Chloroform und Petroleumäther, leicht löslich in siedendem Aceton, Äther und Alkohol sind. Die alkoholische Lösung ist linksdrehend. Bei 100° verliert das Epheuglycosid 1 Mol. H^2O, das zweite Molekül H^2O entweicht erst bei 150°. Konzentrierte Schwefelsäure löst es nach einiger Zeit mit schön violetter Farbe. Letztere Färbung tritt sofort ein beim gelinden Erwärmen oder bei Zusatz einer Spur Wasser. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es gespalten in Glycose (?) und eine in farblosen, bei 282° schmelzenden, rhombischen Prismen kristallisierende Verbindung $C^{26}H^{40}O^4$. Letztere Verbindung ist schwer löslich in siedendem Alkohol und Aceton (Block):



$$C^{32}H^{52}O^{10} + 2H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{26}H^{40}O^4 + 2H^2O.$$

Nach Houdas enthält der Epheu mehrere Glycoside, von denen sich das **Hederin:** $C^{64}H^{104}O^{19}$, aus alkoholischer Lösung in farblosen, langen, bei 248° schmelzenden Nadeln ausscheidet. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Petroleumäther und Chloroform. Bei 18° löst es sich in 54 Tln. Alkohol von 90 Proz.; an siedendem Alkohol erfordert es 6,22 Tle. zur Lösung. Rechtsdrehend. Durch verdünnte Schwefelsäure wird es in Hederidin: $C^{26}H^{40}O^4$, Isodulcit: $C^6H^{12}O^5$, und Hederose: $C^6H^{12}O^6$, gespalten:



$$C^{64}H^{104}O^{19} = 2C^{26}H^{40}O^4 + C^6H^{12}O^5 + C^6H^{12}O^6.$$

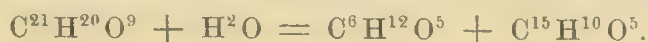
Das Hederidin kristallisiert aus siedendem Alkohol in rhombischen, bei 324° schmelzenden Prismen. Die Hederose bildet feine, bei 155° schmelzende Nadeln, deren Lösung rechtsdrehend ist.

Die amorphe Hederagerbsäure (Posselt) und die amorphe Hederasäure: $C^{16}H^{26}O^{4}$ (Davies), der Epheufrüchte sind bisher wenig bekannt. Zur Darstellung der Hederasäure werden die zerkleinerten Epheufrüchte zunächst mit Petroleumäther und dann mit Äther extrahiert, beide Auszüge hierauf gemischt und die ausgeschiedenen Flocken gesammelt.

Ericolin: $C^{34}H^{56}O^{21}$, kommt neben Arbutin und Methylarbutin in den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*, sowie in den Blättern von *Ledum palustre, Calluna vulgaris, Erica herbacea* und *Rhododendron ferrugineum* vor. Zur Darstellung wird die wässerige Abkochung des Krautes von *Ledum palustre* mit Bleiessig ausgefällt, zum Sieden erhitzt, das Filtrat durch $H^{2}S$ entbleit, zum Sirup eingedampft und hieraus das Ericolin durch Ätheralkohol extrahiert. Der Verdunstungsrückstand letzterer Lösung ist schließlich so oft mit Ätheralkohol aufzunehmen und die Lösung wieder zu verdunsten, bis er sich darin vollständig löst. Das Ericolin bildet ein braungelbes, klebriges, bitter schmeckendes Harz, welches beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Glycose und flüssiges, flüchtiges, eigenartig riechendes Ericinol: $C^{10}H^{16}O$, gespalten wird (Rochleder, Schwarz, Kawalier, Thal u. a.).

Als **Evonymin** ist von Romm ein chemisch kaum bekanntes Glycosid bezeichnet worden, welches in der Wurzel und Stammrinde von *Evonymus atropurpureus* vorkommt. Das braune Evonymin des Handels soll aus der Wurzelrinde, das durch Chlorophyll gefärbte grüne Evonymin aus der Stammrinde dargestellt werden. Beide Präparate sind weit entfernt, reines Evonymin zu sein, häufig ist sogar von dem reinen Glycosid wenig oder gar nichts darin enthalten (H. Meyer). Bei der Unkenntnis, die bisher über die Eigenschaften des reinen Evonymins herrscht, lassen sich über die Darstellungsmethoden desselben keine bestimmten Angaben machen. Vielleicht dürfte die Darstellungsmethode, die zur Bereitung des Homolleschen Digitalins (siehe S. 1878) dient, auch zur Gewinnung von reinem Evonymin geeignet sein.

Frangulin: $C^{21}H^{20}O^{9}$ (Rhamnoxanthin), ist von Buchner entdeckt und von Casselmann, Faust, Liebermann, Schwabe, Thorpe, Tschirch, Oesterle u. a. untersucht. Dasselbe wird aus der Rinde von *Rhamnus frangula* oder von *Rhamnus purshiana* (Cascara sagrada) dargestellt, indem man dieselbe mit Alkohol von 90 Proz. extrahiert, den Auszug eindampft, mit Bleizuckerlösung ausfällt und das Filtrat mit Bleiessig versetzt. Der rote, das Frangulin enthaltende Bleiessigniederschlag wird ausgewaschen, in Alkohol suspendiert, durch $H^{2}S$ zerlegt und die Masse dann mit kochendem Alkohol ausgezogen. Das aus dem Filtrat ausgeschiedene Frangulin wird schließlich zur weiteren Reinigung wiederholt aus heißem Alkohol umkristallisiert. Das Frangulin bildet eine zitronengelbe, glänzende, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, kristallinische, bei 228 bis 230° schmelzende Masse, welche fast unlöslich in Wasser und in kaltem Äther, löslich in 160 Tln. kochenden Alkohols von 80 Proz. ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter, Ätzalkalien lösen es mit purpurroter Farbe auf; aus letzterer Lösung wird es durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es in Rhamnose und die mit dem Frangula-Emodin (s. S. 1254) identische Frangulinsäure: $C^{15}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, gespalten:



$$C^{21}H^{20}O^{9} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{5} + C^{15}H^{10}O^{5}.$$

Nach Thorpe wird bei dieser Spaltung noch ein zweiter, mit dem Emodin isomerer Stoff $C^{15}H^{10}O^{5}$ gebildet, welcher aus Alkohol in goldgelben, bei 202 bis 203° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Das Frangula-Emodin, welches zum Teil präexistierend in der Faulbaumrinde[1]), namentlich in der längere Zeit aufbewahrten, enthalten ist, läßt sich direkt aus derselben durch Erschöpfen mit verdünnter Natronlauge und Ausfällen der Auszüge durch Salzsäure darstellen. Der erhaltene Niederschlag wird alsdann mit überschüssiger Natronlauge nochmals gekocht, durch Salzsäure abermals aus der Lösung ausgefällt, nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und endlich der Rückstand aus Alkohol oder Eisessig umkristallisiert.

In naher Beziehung zu dem Aloe-Emodin steht das bei 321 bis 322° schmelzende, mikroskopische, gelbe Nadeln bildende Rheïn: $C^{15}H^{8}O^{6}$ oder $C^{14}H^{5}O^{2}(OH)^{2}CO.OH$, Dioxyanthrachinoncarbonsäure. Das Rheïn entsteht durch Oxydation des Aloe-Emodins mit Chromsäure in Eisessiglösung (Oesterle, Tisza). Dasselbe ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich. In reiner Schwefelsäure, in Ätzalkalien und in Alkalicarbonaten löst es sich mit tiefroter Farbe.

Isomer mit dem Emodin ist das in gelben, bei 212° schmelzenden Blättchen kristallisierende **Rhabarberon:** $C^{15}H^{10}O^{5}$, Isoemodin, welches nach A. Hesse, neben Chrysophansäure (s. S. 1253), Frangula-Emodin und harzartigen Substanzen in dem chinesischen Rhabarber vorkommt.

Diese Stoffe, welche in dem Rhabarber wahrscheinlich a priori in Gestalt von leicht zersetzbaren Glycosiden enthalten sind, werden demselben durch wiederholtes Auskochen mit Äther entzogen. Von den als wirksame Bestandteile in dem Rhabarber vorkommenden „Rhabarberglycosiden" sind von E. Gilson das Chrysophaneïn, das Rheochrysin, das Glycogallin und das Tetrarin durch Erschöpfen des gepulverten Rhizoms mit siedendem Aceton und fraktionierte Fällung dieses Auszuges mit Äther, Benzol und Essigäther isoliert worden.

Als „**Rheopurgarin**" wird das durch siedendes Aceton aus dem Rhabarber erhaltene Gemisch obiger Glycoside, mit den Glycosiden des Rheïns, Rhabarberons und Emodins, sowie deren Spaltungsprodukten bezeichnet.

---

[1]) Die frische Frangularinde enthält einen Erbrechen und Kolik verursachenden Eiweißkörper, der durch längeres Trocknen der Rinde bei 100° oder durch längeres Lagern derselben unwirksam wird.

Nach Aweng finden sich in der Frangularinde primäre, in Wasser leicht lösliche Glycoside und sekundäre, durch hydrolytische Spaltung der ersteren entstandene, in Wasser schwer lösliche Glycoside. Zu letzteren dürfte auch das Frangulin (s. oben) zählen. Beide Glycosidgruppen werden der Rinde durch Alkohol von 70 Proz. entzogen. Durch Extraktion mit Benzol gewann Aweng aus der fein gepulverten Frangularinde: Frangulin, Emodin und Chrysophansäure, durch darauffolgende Extraktion mit einem Gemisch aus 2 Tln. Benzol und 1 Tl. absolutem Alkohol: Frangula-Rhamnetin, in Barytwasser löslich, und Pseudofrangulin, in Barytwasser unlöslich. Alkohol von 60 Proz. entzog nach dieser Behandlung der Rinde derselben die primären Glycoside, unter denen sich Frangula-Rhamnin befinden soll. Sagradarinde verhielt sich ähnlich. Ob die von Aweng beschriebenen Frangulabestandteile, abgesehen von dem Frangulin, dem Emodin und der Chrysophansäure, einheitlicher Natur sind, ist sehr zweifelhaft.

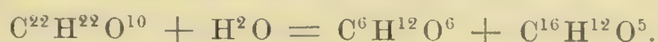
Als „**Peristaltin**" wird ein Gemisch wasserlöslicher Glycoside aus der Rinde von *Rhamnus purshiana* bezeichnet.

Über die Bestandteile der Rinden von *Rhamnus frangula* und *Rh. purshiana* s. auch A. Tschirch und J. F. A. Pool: Archiv der Pharmazie 1908, S. 315.

Dieses „Rheopurgarin" ist in kaltem Wasser an sich unlöslich. Die Löslichkeit desselben, beim Ausziehen des Rhabarbers mit Wasser, wird durch die Gegenwart von anderen Stoffen, wie Gerb- und Extraktivstoffen, bedingt.

Chrysophaneïn: $C^{21}H^{20}O^{6}$, bildet gelbe, geruch- und geschmacklose, bei 242 bis 249° schmelzende Nadeln, die wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in Pyridin sind. In Natronlauge löst es sich mit rotbrauner Farbe. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker und Chrysophansäure gespalten.

Rheochrysin: $C^{22}H^{22}O^{10}$, kristallisiert in kleinen, gelben, geschmacklosen, bei 204° schmelzenden Nadeln, die sich wenig in heißem, gar nicht in kaltem Wasser lösen. Natronlauge färbt es rot, ohne es jedoch zu lösen. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Rheochrysin gespalten in Traubenzucker und Rheochrysidin: $C^{16}H^{12}O^{5}$:



$$C^{22}H^{22}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}H^{12}O^{5}.$$

Das Rheochrysidin, welches aus Benzol in kleinen, gelben, bei 206 bis 207° schmelzenden Nadeln kristallisiert, ist nach Oesterle und Johann identisch mit dem Frangula-Emodinmethyläther: $C^{15}H^{9}O^{4}.O.CH^{3}$.

Glycogallin: $C^{13}H^{16}O^{10}$, scheidet sich aus Methylalkohol in kleinen, weißen, gegen 200° schmelzenden Kristallen aus, die schwer löslich in heißem Methyl- und Äthylalkohol, sowie in Äther und Chloroform sind. Von Pyridin wird es leicht, von Natronlauge schwer gelöst. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren liefert das Glycogallin Traubenzucker und Gallussäure:



$$C^{13}H^{16}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{2}(OH)^{3}-CO.OH.$$

Tetrarin: $C^{32}H^{32}O^{12}$, bildet sehr kleine, weiße, bei 204 bis 205° schmelzende Nadeln, die sich leicht in Alkohol von 80 Proz., Methylalkohol und Aceton lösen. In Wasser, Äther und Chloroform ist es unlöslich. Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren wird es in Traubenzucker, Zimtsäure, Gallussäure und Rheosmin: $C^{10}H^{12}O^{2}$, gespalten:



$$C^{32}H^{32}O^{12} + 3H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{9}H^{8}O^{2} + C^{7}H^{6}O^{5} + C^{10}H^{12}O^{2}.$$

Das Rheosmin kristallisiert in feinen, seidenartigen, weißen, bei 79,5° schmelzenden Nadeln, die wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Aceton löslich sind. Dasselbe enthält eine Aldehydgruppe.

Außer Glycosiden und deren Spaltungsprodukten enthält der Rhabarber auch Catechin (s. S. 1456) — E. Gilson.

Nach A. Tschirch enthält der chinesische Rhabarber zwei Gruppen von Glycosiden: Tannoglycoside und Anthraglycoside. Die Tannoglycoside, zu denen das Glycogallin und das Tetrarin zählen würden, bedingen die bei längerem Gebrauch des Rhabarbers eintretende Verstopfung, die Anthraglycoside, zu denen das Chrysophaneïn, das Rheochrysin, das Rheïn- und Rhabarberonglycosid zählen, bedingen den Charakter der Droge als Purgativum.

Über die Bestandteile der Rhabarbersorten verschiedenen Ursprungs siehe auch die Arbeiten von A. Tschirch und seinen Schülern: Archiv der Pharmazie 1902, S. 596; 1905, S. 443; 1907, S. 139.

Über die Wertbestimmung des Rhabarbers s. A. Tschirch und J. Edner: Archiv der Pharmazie 1907, S. 150.

Aus dem Rhizom von *Rheum rhaponticum* konnte O. Hesse Emodin, Rheïn und Rhabarberon nicht isolieren, wohl aber Chrysophansäure und

Rhapontin: $C^{21}H^{21}O^{8}(O.CH^{3})$ (Rhaponticin, Ponticin). Letzteres bildet gelblichweiße, bei 231° schmelzende Prismen, die ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, wenig löslich in kaltem Wasser und in kochendem Alkohol sind. Durch vorsichtiges Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Rhapontin in Traubenzucker und Rhapontigenin: $C^{16}H^{17}(OCH^{3})(OH)^{2}$, zerlegt. Letzteres bildet farblose, bei 180 bis 181° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton sind (A. Tschirch und U. Christofoletti).

Zu den Frangula-Emodin liefernden Glycosiden gehört auch das dem Frangulin nahestehende **Cuspidatin:** $C^{21}H^{20}O^{10}$ (Polygonin), welches neben freiem Frangula-Emodin und einem zweiten Glycosid (B) in der Wurzelrinde von *Polygonum cuspidatum* enthalten ist. Das Cuspidatin bildet glänzende, gelbe, bei 202 bis 203° schmelzende Nadeln, die beim Kochen mit verdünnten Säuren Traubenzucker und Frangula-Emodin: $C^{15}H^{10}O^{5}$, liefern. Das Glycosid (B) liefert unter den gleichen Bedingungen Frangula-Emodinmethyläther: $C^{15}H^{9}O^{4}.O.CH^{3}$ (A. G. Perkin). Der Frangula-Emodinmethyläther (s. S. 1255), welcher nach wiederholtem Umkristallisieren in rotgelben, bei 206 bis 207° schmelzenden Nadeln kristallisiert, ist identisch mit einer in der käuflichen, aus Chrysarobin dargestellten Chrysophansäure enthaltenen, als „Methylchrysophansäure" bezeichneten Verbindung, sowie mit dem Rheochrysidin (s. oben) und dem Physcion (s. S. 1493) — Oesterle und Johann. Auch der von Tutin und Clewer aus *Rumex Ecklonianus* neben Frangula-Emodin und Kaempferol (s. S. 1901) isolierte Emodinmethyläther ist damit identisch.

Fraxin: $C^{16}H^{18}O^{10}$ (Paviin), findet sich in der Rinde von *Fraxinus excelsior* (Salm-Horstmar), *F. Ornus* (Dufour), *Aesculus Hippocastanum* und *A. Pavia* (Stokes, Rochleder). Zur Darstellung desselben kocht man zur Blütezeit gesammelte und getrocknete Eschenrinde mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Bleizucker und das Filtrat von dem hierdurch gebildeten Niederschlag mit Bleiessig. Letzterer Niederschlag wird gesammelt, gepreßt, in Wasser suspendiert und durch $H^{2}S$ zerlegt. Die nach einiger Zeit aus dem zum Sirup eingedampften Filtrat ausgeschiedenen Kristalle werden schließlich durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Das Fraxin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 320° schmelzende Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser (1 : 1000), leicht in heißem Wasser und in heißem Alkohol löslich sind. In kaltem Alkohol und in Äther ist es wenig löslich. Die stark verdünnte wässerige Lösung des Fraxins zeigt auf Zusatz einer Spur Ätzkali eine blaue Fluoreszenz. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung zunächst eine Grünfärbung und alsdann einen gelben Niederschlag hervor. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und kristallisierbares Fraxetin: $C^{10}H^{8}O^{5}$ (Fraxetinsäure, Paviëtin).

Das Fraxetin, welches als Methoxy-Äsculetin: $C^{9}H^{5}O^{4}(O.CH^{3})$, anzusehen ist, bildet tafelförmige Kristalle, die sich in 1000 Tln. kalten und 300 Tln. heißen Wassers, etwas leichter noch in Alkohol lösen. Eisenchlorid färbt diese Lösungen grünlichblau (Körner, Biginelli).

Fustin: $C^{58}H^{46}O^{23}$ (Schmid), $C^{36}H^{26}O^{14}$ (A. G. Perkin), ist an Gerbsäure gebunden im Fisetholz, von *Rhus Cotinus*, enthalten (Schmid). Zur Darstellung kocht man das Fisetholz 8 Stunden lang mit Wasser aus, fällt aus dem zuvor mit Essigsäure sauer gemachten Auszug die Verunreinigungen durch wenig Bleiacetat und engt das durch $H^{2}S$ entbleite Filtrat auf dem Dampfbade ein. Zur Abscheidung der Gerbsäure sättigt man alsdann die Flüssigkeit mit Chlornatrium, schüttelt das Filtrat mit Essigäther aus, verdunstet letzteren Auszug, löst den Rückstand in heißem Eisessig, fügt zur

Lösung Wasser und läßt an der Luft verdunsten. Das Fustin bildet weiße, glänzende, bei 218 bis 219° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und verdünnten Ätzalkalien, wenig löslich in Äther sind. Durch Bleiacetat, Kupferacetat und Zinnchlorür wird das Fustin gelb gefällt; diese Niederschläge lösen sich jedoch in Essigsäure. Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor, die durch Sodalösung durch Blauviolett in Rot übergeht. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird Fustin in Fisetin und Zucker gespalten.

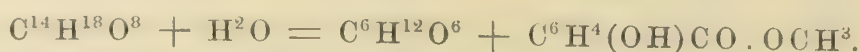
Fisetin: $C^{15}H^{10}O^{6} + 4H^{2}O$, welches sich auch in dem Holze von *Quebracho colorado* und von *Rhus rhodanthema* findet (A. G. Perkin), kann auch direkt aus dem Fisetholz durch Auskochen mit sehr verdünnter Sodalösung, Eindampfen der Auszüge bis zum spez. Gew. 1,0411 und Erkaltenlassen der filtrierten Flüssigkeit gewonnen werden. Das hierbei abgeschiedene blaugrüne Pulver wird hierauf 6 Stunden lang mit starkem Alkohol, dem etwas Eisessig zugesetzt ist, ausgekocht, die erzielten Lösungen werden etwas konzentriert und vorsichtig, zur Abscheidung der Verunreinigungen, mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit ist alsdann durch $H^{2}S$ zu entbleien, etwas einzudampfen und mit dem doppelten Volum heißen Wassers zu mischen. Das ausgeschiedene Fisetin ist aus der noch warmen Flüssigkeit abzufiltrieren, mit heißem Wasser zu waschen und durch wiederholtes Lösen in heißem Alkohol und Fällen der Lösung mit Wasser zu reinigen.

Das Fisetin kristallisiert aus verdünntem Alkohol oder aus Essigsäure in gelben Nadeln oder Prismen, die 4 Mol. $H^{2}O$ enthalten. Es schmilzt bei 330°. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigäther, schwer löslich in Äther, Chloroform und Petroleumäther. In der Wärme reduziert es Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung. Eisenchlorid ruft eine schwarzgraue Färbung hervor und auf Zusatz von wenig Ammoniak einen schwarzen Niederschlag. Rauchende Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure; schmelzendes Kalihydrat, sowie Natriumamalgam bilden Resorcin und Protocatechusäure. Das Fisetin enthält 4 Hydroxylgruppen: OH, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradikale ersetzt werden können. Das Fisetin wird in seinen Alkylderivaten durch alkoholische Kalilauge in Protocatechusäure und Fisetol: $C^{6}H^{3}(OH)^{2}CO{-}CH^{2}.OH$, bzw. dessen Alkylderivate gespalten (Herzig).

In dem Holz von *Rhus rhodanthema* ist nach A. G. Perkin, neben Fisetin, noch ein Fisetinglycosid: $C^{36}H^{30}O^{16}$, enthalten, welches nicht identisch mit dem Fustin ist. Dasselbe bildet farblose, in Wasser leicht lösliche, bei 215 bis 217° schmelzende Nadeln. Das Verhalten dieses Glycosids ist dem des Fustins sehr ähnlich.

Gaultherin: $C^{14}H^{18}O^{8} + H^{2}O$, ist die glycosidische Verbindung, die als die Quelle des Gaultheriaöls (s. S. 1168, 1180 und 1366) zu betrachten ist, welches aus der an sich geruchlosen Rinde von *Betula lenta* und anderen pflanzlichen Materialien dargestellt wird. Zur Gewinnung des Gaultherins extrahiert man die Rinde mit Alkohol, in welchem Bleiacetat (15 Proz. vom Gewicht der Rinde) gelöst ist, entbleit diese Auszüge durch $H^{2}S$, verdunstet sie hierauf zum Sirup, zieht letzteren mit absolutem Alkohol aus und fällt diese Lösung mit Äther. Die hierdurch abgeschiedene gelbliche, klebrige Masse wird schließlich in Alkohol gelöst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung bzw. Kristallisation überlassen. Das Gaultherin bildet farblose, bitter schmeckende Nadeln, welche sich reichlich, wenn auch langsam, in Wasser, leicht in Alkohol lösen. In Äther und Chloroform ist es fast unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit blaßrosa Färbung, die bald

in Braun und Schwarz übergeht. Eisenchlorid ruft keine Färbung hervor. Durch Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren wird es in Traubenzucker und Salicylsäure-Methyläther: $C^6H^4(OH)CO.OCH^3$, gespalten (Schneegans, Gerock):



$$C^{14}H^{18}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^6H^4(OH)CO.OCH^3.$$

Speichel, Emulsin und Diastase rufen keine derartige Spaltung hervor, wohl aber das in den Spiräawurzeln und in anderen pflanzlichen Materialien enthaltene Enzym, die Gaultherase.

Nach Beijerinck ist in den älteren Spiräawurzeln, neben Gaultherin, noch ein zweites Glycosid, das **Spiräin,** enthalten, welches durch die Gaultherase in Traubenzucker und Salicylaldehyd: $C^6H^4(OH)CH:O$, gespalten wird.

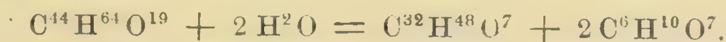
Glycobernsteinsäure: $C^{14}H^{20}O^{12}$ (?), findet sich in unreifen Früchten, z. B. Äpfeln, Pflaumen, Stachelbeeren, Johannisbeeren, Weinbeeren, sowie in den Stengeln und Blättern des Rhabarbers, des Weinstocks, der Kastanie, der Kresse, des Roggens usw. Mit der fortschreitenden Reife verschwindet die Glycobernsteinsäure fast vollständig. Die Glycobernsteinsäure ist im reinen Zustande bisher nicht bekannt. Sie ist die Ursache, daß obige Pflanzensäfte, nachdem sie durch Erhitzen von Eiweißstoffen befreit sind, Jod in beträchtlicher Menge absorbieren. Die Glycobernsteinsäure wird hierdurch in Glycose und Monojodbernsteinsäure: $C^4H^5JO^4$, zerlegt (Brunner, Chuard).

Glycyphyllin: $C^{21}H^{24}O^9$, bildet den süß schmeckenden Bestandteil der Blätter und Stengel von *Smilax glycyphylla* (Wright, Rennie). Zur Darstellung wird das wässerige Extrakt durch Behandeln mit Alkohol von Eiweißsubstanzen befreit, der Alkohol dann von der filtrierten Lösung abdestilliert und der Rückstand mit Äther ausgezogen. Die nach dem Verdunsten des Äthers verbleibenden Kristalle sind durch Umkristallisieren aus heißem Wasser zu reinigen. Das Glycyphyllin kristallisiert aus Wasser mit $4^1/_2$ Mol. H^2O in dünnen, langen, glänzenden Prismen aus wasserhaltigem Äther mit 2 Mol. H^2O. Es schmilzt bei 175 bis 180°. In kaltem Wasser ist es nur wenig löslich, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, unlöslich in Chloroform, Benzol und Petroleumäther. Die wässerige Lösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker gefällt. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^5$ (s. dort), und Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloretinsäure: $C^9H^{10}O^3$ (s. S. 1188).

Glycyrrhizin: $C^{44}H^{64}O^{19}$ (Glycyrrhizinsäure, Süßholzzucker), kommt, neben Asparagin und Traubenzucker, an Kalium und Calcium gebunden (2,5 Proz.) in der Süßholzwurzel (von *Glycyrrhiza glabra* und *echinata*) — Vogel, Lade, Gorup-Besanez, Roussin, Habermann, Tschirch — in der Wurzel von *Polypodium vulgare*, von *P. pennatifidum* (Berzelius, Guignet), in dem Kraut von *Myrrhis odorata* (Schroeder), in der Wurzel von *Periandra mediterranea* (Tschirch, Gauchmann), sowie (nach Derosne, Henry, Payen, Tschirch) in der Monesiarinde (von *Chrysophyllum glycyphlaeum*) vor. Ob das Sarcocollin der Sarcocolla, des eingetrockneten Saftes von *Penaea Sarcocolla*, sowie der Süßstoff verschiedener anderer Pflanzen (z. B. von *Ononis spinosa* und *Astragalus glycyphylla*) mit Glycyrrhizin identisch ist, ist zweifelhaft. Der in *Eupatorium Rebaudianum* besonders in den Blättern enthaltene Süßstoff: $C^{42}H^{72}O^{21}$, zeigt nach P. Rasenack gewisse Verschiedenheiten von dem Glycyrrhizin.

Um das Glycyrrhizin darzustellen, zerlegt man die in heißem Wasser suspendierte Bleiverbindung desselben (s. unten) durch H^2S. Aus der heißen,

wässerigen Lösung scheidet es sich zunächst als eine süß schmeckende, sauer reagierende Gallerte ab, welche zu einer braunen, hornartigen Masse eintrocknet. Zur weiteren Reinigung wird die konzentrierte alkoholische Lösung des Rohglycyrrhizins mit so viel alkoholischer Kalilauge versetzt, bis die gelbbraune Farbe in Orangegelb übergegangen ist und das Kalihydrat sich etwas im Überschuß befindet. Das hierdurch als graugelbe, körnige Masse ausgeschiedene tertiäre Kaliumsalz wird hierauf mit Alkohol ausgewaschen und wiederholt aus Eisessig umkristallisiert. Das auf diese Weise gewonnene, farblose Kristalle bildende saure Kaliumsalz des Glycyrrhizins wird alsdann in verdünntem Alkohol gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, das Bleisalz in verdünntem Alkohol suspendiert und von neuem durch H^2S zerlegt. Wird das Filtrat hierauf zur Trockne verdampft und der Rückstand schließlich aus Eisessig umkristallisiert, so resultiert das Glycyrrhizin in farblosen Schuppen, die sich beim Umkristallisieren in Prismen verwandeln. Das Glycyrrhizin ist, entgegen den früheren Annahmen, stickstofffrei; seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C^{44}H^{64}O^{19}$ (Tschirch, Cederberg) bzw. $C^{44}H^{60}O^{18}$ (Rasenack). Das Glycyrrhizin schmilzt bei 205°, nachdem es bereits bei 170° unter Bräunung zusammengesintert ist. Dasselbe besitzt süßen Geschmack und ist optisch inaktiv. In kaltem Wasser quillt es nur gallertartig auf, ohne sich eigentlich zu lösen; in absolutem Alkohol und in Äther ist es fast unlöslich, dagegen löst es sich ziemlich leicht in kochendem Wasser, in heißem, verdünntem Alkohol und in kochendem Eisessig. Das Glycyrrhizin ist eine dreibasische und neunatomige Säure: $C^{41}H^{55}O^7(OH)^6(CO.OH)^3$, das saure Kalium- und Ammoniumsalz sind gut kristallisierbar; beide zeichnen sich durch intensiv süßen Geschmack aus. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird das Glycyrrhizin in Glycyrrhetin: $C^{32}H^{48}O^7$, und Glycuronsäure: $C^6H^{10}O^7$ (s. S. 607), früher als Parazuckersäure bezeichnet, gespalten:



$$C^{44}H^{64}O^{19} + 2H^2O = C^{32}H^{48}O^7 + 2C^6H^{10}O^7.$$

Das Glycyrrhetin: $C^{31}H^{45}O^3(OH)^2CO.OH$ (Glycyrrhetinsäure), bildet kleine, farblose, bei 210° schmelzende, geschmacklose Nadeln, die wenig löslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol sind. Bei der Oxydation des Glycyrrhetins in alkalischer Lösung mit $KMnO^4$ wird Phtalsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub Naphtalin gebildet (Tschirch, Gauchmann).

Saures glycyrrhizinsaures Ammonium: $C^{44}H^{63}(NH^4)O^{19}$, wird am geeignetsten aus dem als *Glycyrrhizinum ammoniacale* bezeichneten Glycyrrhizin des Handels (s. unten) dargestellt. Dasselbe wird unter Anwendung von Wärme in einer entsprechenden Menge Eisessig gelöst, die Lösung siedend heiß filtriert und nach dem Erkalten einige Tage lang über Ätzkalk der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden alsdann durch Absaugen und Abpressen möglichst von Mutterlauge befreit und hierauf zweimal aus Eisessig und endlich dreimal aus 90 prozentigem Alkohol umkristallisiert. Das saure glycyrrhizinsaure Ammonium bildet schwach gelb gefärbte, glänzende, süß schmeckende Blättchen, welche wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in kochendem Wasser, in Ammoniak und Ätzalkalien sind. In Äther ist es unlöslich; wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus seiner Lösung in Wasser oder in verdünntem Alkohol scheidet es sich als amorphe, gummiartige Masse aus. Durch Verdunsten einer Lösung desselben in Ammoniak über Schwefelsäure hinterbleibt das neutrale Salz $C^{44}H^{61}(NH^4)^3O^{19}$ als ein amorphes, hellbraunes Gummi, welches leicht löslich in Wasser und Weingeist, nicht löslich in absolutem Alkohol ist. Das entsprechende Kalium-

salz $C^{44}H^{61}K^{3}O^{19}$ bildet eine gelblichweiße, amorphe Masse, welche leicht in Wasser und in verdünntem Alkohol löslich ist. Durch Umkristallisieren aus Eisessig geht es in das feinkörnig-kristallinische, in Wasser aufquellende saure Kaliumsalz $C^{44}H^{63}KO^{19}$ über, welches an Süßigkeit fast alle bisher bekannten Pflanzenstoffe übertrifft. Die 1:20000 bereitete Lösung zeigt noch süßen Geschmack. Das Bleisalz $(C^{44}H^{61}O^{19})^{2}Pb^{3}$, durch Fällung der wässerigen oder alkoholischen Lösung des Ammoniumsalzes durch Bleiacetat bereitet, bildet einen schleimigen, zu einem gelbbraunen Gummi eintrocknenden Niederschlag, der wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol ist (Habermann).

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* ist kein chemisches Individuum; außer dem neutralen Ammoniumsalz der Glycyrrhizinsäure enthält es noch amorphes Glycyrrhizinbitter: $C^{36}H^{57}NO^{13}$, eine intensiv bitter schmeckende, stickstoffhaltige, in Wasser wenig lösliche Substanz, und amorphes, dunkelbraunes Glycyrrhizinharz, welches sich in Alkohol und alkalisch reagierenden, wässerigen Flüssigkeiten mit sattgelber Farbe löst. Mit Kalihydrat geschmolzen, liefert das Glycyrrhizinharz verschiedene flüchtige Fettsäuren und Para-Oxybenzoesäure.

Zur Darstellung des käuflichen *Glycyrrhizinum ammoniacale* extrahiert man klein geschnittene russische Süßholzwurzel mit kaltem Wasser, kocht die Auszüge zur Beseitigung von Eiweiß auf, filtriert alsdann, engt ein und scheidet das Glycyrrhizin durch verdünnte Schwefelsäure ab. Letzteres scheidet sich in hellgelben Flocken aus, die alsbald zu einer dunkelbraunen, zähen Masse zusammenfließen. Dasselbe wird so lange mit Wasser gewaschen, bis es frei von Schwefelsäure ist, alsdann in verdünntem Salmiakgeist gelöst und die Lösung nach dem Filtrieren bei mäßiger Wärme zur Trockne verdampft. Der zerriebene Rückstand wird hierauf mit alkoholischer Ammoniakflüssigkeit durchfeuchtet und bei möglichst niedriger Temperatur abermals ausgetrocknet.

Das käufliche *Glycyrrhizinum ammoniacale* bildet eine gelbbraune bis braune, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol, besonders auf Zusatz eines Tropfens Salmiakgeist, sehr leicht zu einer intensiv süß schmeckenden Flüssigkeit löslich ist. Es findet unter dem Namen Glycine zur Versüßung von Mixturen beschränkte arzneiliche Anwendung.

Der *Succus Liquiritiae* enthalte höchstens 17 Proz. Wasser (durch Trocknen des Pulvers bei 100° zu bestimmen), 8 Proz. Asche und 25 Proz. in Wasser von 50° unlösliche Bestandteile. In letzteren sollen sich bei mikroskopischer Betrachtung keine fremden und unverquollenen Stärkekörner erkennen lassen.

Um den Gehalt an Glycyrrhizin annähernd zu bestimmen, erwärme man nach Hafner 10 g gepulverten *Succus Liquiritiae* einige Stunden gelinde mit einem Gemisch aus 200 ccm Alkohol von 95 Proz. und 25 ccm Normal-Schwefelsäure. Hierauf filtriere man von dem Ungelösten ab, wasche letzteres so lange mit warmem, etwas Schwefelsäure enthaltendem Alkohol nach, bis das Filtrat nicht mehr gefärbt ist. Das Filtrat versetze man alsdann mit 100 ccm Wasser, sowie Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion und verdampfe es bis zur vollständigen Verjagung des Alkohols. Der Rückstand werde mit Ammoniak wieder alkalisch gemacht, mit Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt, die Lösung filtriert und unter beständigem Rühren mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Nach 1 stündigem Stehen wird das ausgeschiedene Glycyrrhizin auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Schwefelsäure von 2 Proz. bis zur Farblosigkeit des Filtrates, dann noch mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen und schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Wasserfreier Lakritzen enthält im Minimum

7 Proz. Rohglycyrrhizin. Eine exakte Methode zur Bestimmung des Glycyrrhizins fehlt noch zurzeit (s. auch Pharmaz. Centralhalle 1902, S. 277, und E. Eriksson, Archiv der Pharmazie 1911).

Als **Gratiolin**: $C^{20}H^{34}O^{7}$, und Gratiosolin: $C^{46}H^{84}O^{25}$, werden von Walz zwei als chemische Individuen nur wenig charakterisierte Glycoside bezeichnet, welche sich neben den kaum bekannten Bitterstoffen: Gratioloin, Gratioloinsäure und Gratiolacrin, in dem Kraut von *Gratiola officinalis* finden. Das Gratiolin bildet warzenförmige, bitter schmeckende Kristalle, welche schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther sind. Durch Bleiessig wird es ebensowenig wie Gratiosolin gefällt, wohl aber durch Gerbsäure. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose, kristallisierbares, in Wasser und Äther unlösliches Gratioletin: $C^{17}H^{28}O^{5}$, und harzartiges, in Äther lösliches Gratioleretin: $C^{17}H^{28}O^{3}$. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Gratioletin grün, konzentrierte Salzsäure violett.

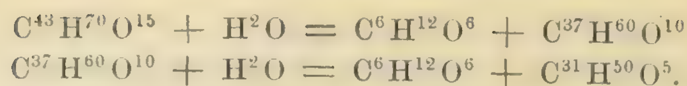
Das Gratiosolin ist ein amorpher, rotgelb gefärbter, ekelhaft bitter schmeckender Stoff, welcher in Wasser und in Alkohol löslich ist. Durch verdünnte Säuren wird es in Glycose und amorphes Gratiosoletin: $C^{40}H^{68}O^{17}$, zerlegt. Letztere Verbindung soll bei längerem Erhitzen mit verdünnten Säuren weiter in Glycose und ein harzartiges Gemenge von Gratiosoleretin: $C^{34}H^{52}O^{9}$, und Hydrogratiosoleretin: $C^{34}H^{56}O^{11}$, gespalten werden.

Mit den vorstehenden Angaben von Walz stehen die neueren Beobachtungen über die Bestandteile des Krautes von *Gratiola officinalis* von F. Retzlaff wenig in Einklang. Zur Darstellung des Gratiolins wird nach Retzlaff das gepulverte Kraut mit dem gleichen Gewicht Alkohol von 50 Proz. und mit frisch gefälltem, zur dicken Paste abgesaugtem Bleihydroxyd gut durchgearbeitet und dann im Perkolator mit Alkohol von 50 Proz. erschöpft. Von den Perkolaten wird hierauf der Alkohol abdestilliert und der Rückstand 12 Stunden lang sich selbst überlassen. Der ausgeschiedene graue Bodensatz wird alsdann abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Hierauf wird dieses Produkt in wenig absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit Tierkohle entfärbt und das Filtrat mit Äther gefällt. Das hierbei ausgeschiedene Gratiolin ist schließlich wiederholt aus Alkohol von 50 Proz. umzukristallisieren (Ausbeute 0,16 Proz.). Das Gratiolin ist nicht giftig.

Das Gratiolin: $C^{43}H^{70}O^{15}$, bildet ein weißes, aus feinen Nadeln bestehendes, bitter schmeckendes Pulver, welches bei 222° zusammensintert und bei 235 bis 237° schmilzt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Reine Schwefelsäure löst es mit gelber, allmählich in Kirschrot übergehender Farbe und gelber Fluoreszenz. Durch einstündiges Erwärmen von 1 g Gratiolin mit 20 ccm Alkohol, 17 ccm Wasser und 3 ccm Salzsäure von 25 Proz. wird Traubenzucker, Gratioligenin und dessen weiteres Spaltungsprodukt, Gratiogenin, gebildet. Beide Spaltungsprodukte können durch Umkristallisieren aus der 70 fachen Menge absoluten Alkohols, aus welchem sich zunächst das Gratioligenin ausscheidet, getrennt werden.

Das Gratioligenin: $C^{37}H^{60}O^{10}$, scheidet sich in langen, farblosen, bei 285° schmelzenden Nadeln aus, die schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser und Äther sind. Dasselbe verhält sich gegen Schwefelsäure wie das Gratiolin.

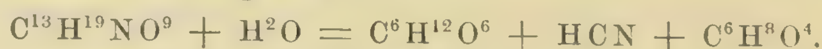
Das Gratiogenin: $C^{31}H^{50}O^{5}$, bildet farblose, rhombische Täfelchen, die bei 198° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther. Gegen Schwefelsäure verhält es sich wie das Gratiolin.



$$C^{43}H^{70}O^{15} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{37}H^{60}O^{10}$$
$$C^{37}H^{60}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{31}H^{50}O^5.$$

Gratiolon: $(C^{10}H^{16}O)^3$, wird aus dem ätherischen Extrakt der *Herba Gratiolae* durch Lösen in der 15- bis 20fachen Menge heißen Alkohols erhalten. Letztere Lösung wird durch Tierkohle entfärbt und durch Abdestillieren dann so weit eingeengt, bis sie zu einer dicken Gallerte erstarrt. Diese Ausscheidung wird nach längerem Stehen abgesogen und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Farblose, bei höherer Temperatur sich zersetzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und in Äther sind. Durch Einwirkung von Natrium in absolut alkoholischer Lösung entsteht die in farblosen Blättchen kristallisierende Verbindung $C^{30}H^{47}NaO^3$.

Gynocardin: $C^{13}H^{19}NO^9 + 1\frac{1}{2}H^2O$, kommt zu 5 Proz. in den Samen von *Gynocardia odorata* vor, aus denen es ähnlich wie das Amygdalin aus den bitteren Mandeln dargestellt werden kann. Dasselbe kristallisiert aus Wasser in farblosen, in Wasser leicht, in Alkohol etwas schwerer, wenig in Aceton löslichen Prismen. Das Kristallwasser entweicht erst bei 115°. Das wasserfreie Gynocardin schmilzt bei 162 bis 163°. Rechtsdrehend. Durch das in den Gynocardiasamen enthaltene Enzym, die Gynocardase, wird es schnell, durch Emulsin und durch verdünnte Säuren langsam gespalten in Traubenzucker, Cyanwasserstoff und eine ihrer chemischen Natur nach nicht näher bekannte Verbindung $C^6H^8O^4$:

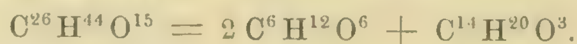


$$C^{13}H^{19}NO^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + HCN + C^6H^8O^4.$$

Durch Barytwasser wird das Gynocardin leicht in das Baryumsalz der Gynocardinsäure: $C^{12}H^{19}O^2—CO.OH$, verwandelt. Letztere bildet einen rechtsdrehenden Sirup, der durch hydrolytische Spaltung in Traubenzucker und eine Säure $C^7H^{10}O^6$ zerlegt wird (Power, Lees).

Nach de Jong findet sich Gynocardin auch in den frischen Blättern von *Pangium edule*.

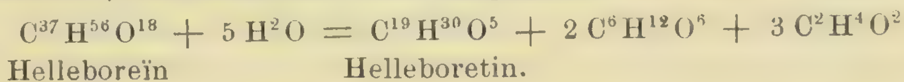
Helleboreïn: $C^{26}H^{44}O^{15}$, kommt nach Husemann und Marmé neben Helleborin: $C^{36}H^{42}O^6$, in den Wurzeln und Wurzelblättern von *Helleborus viridis*, *H. foetidus* und besonders von *H. niger* vor. Zur Darstellung des Helleboreïns wird das wässerige Dekokt der zerkleinerten Wurzeln oder die Mutterlauge von der Gewinnung des Helleborins (s. dort) mit Bleiessig versetzt und das durch Glaubersalz entbleite, stark konzentrierte Filtrat mit Gerbsäure ausgefällt. Der entstandene Niederschlag wird ausgepreßt, mit wenig Wasser gewaschen, mit Alkohol und überschüssiger Bleiglätte angerührt, getrocknet und mit Alkohol ausgekocht. Der gewonnene Auszug wird hierauf durch Abdestillieren konzentriert und das Helleboreïn daraus durch Äther gefällt. Dasselbe ist schließlich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Wiederausfällen durch Äther zu reinigen. Das Helleboreïn scheidet sich aus seiner sehr konzentrierten alkoholischen Lösung in durchsichtigen, fast farblosen, aus feinen Nadeln bestehenden Warzen aus. Es ist geruchlos, schmeckt süßlich und reagiert nur sehr schwach sauer. Sein Staub reizt zum Niesen; seine Wirkung ist eine stark giftige. Es löst sich leicht in Wasser, schwieriger in Alkohol, gar nicht in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit braunroter, allmählich in Violett übergehender Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in amorphes, nicht giftiges Helleboretin: $C^{14}H^{20}O^3$:



$$C^{26}H^{44}O^{15} = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^{20}O^3.$$

Das Helleboretin scheidet sich in blauen Flocken ab, welche sich in Alkohol, in starker Salpetersäure und in Salzsäure mit violetter Farbe lösen.

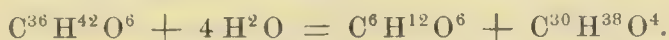
Nach Thaeter erleidet das Helleboreïn bei der Hydrolyse eine Spaltung in Helleboretin, Traubenzucker und Essigsäure:



$$C^{37}H^{56}O^{18} + 5\,H^2O = C^{19}H^{30}O^5 + 2\,C^6H^{12}O^6 + 3\,C^2H^4O^2$$

Helleboreïn Helleboretin.

Helleborin: $C^{36}H^{42}O^6$, findet sich neben Helleboreïn in den Wurzeln von *Helleborus niger, H. foetidus* und besonders in alten Wurzeln (0,025 Proz.) von *H. viridis.* Es wird erhalten, indem man die zerkleinerten Wurzeln mit kochendem Alkohol erschöpft, die Auszüge durch Destillation von Alkohol befreit und den Rückstand, welcher Helleborin, Helleboreïn und grünes, fettes Öl enthält, wiederholt mit Wasser auskocht. Nach dem Eindampfen der fettfreien Filtrate scheidet sich das Helleborin kristallinisch ab, während Helleboreïn in der Mutterlauge verbleibt. Durch wiederholte Umkristallisation aus siedendem Alkohol ist das Helleborin schließlich weiter zu reinigen. Es bildet glänzend weiße, geruchlose, neutral reagierende, über 250° schmelzende Nadeln, welche in alkoholischer Lösung scharf brennend schmecken. Es wirkt stark giftig. In kaltem Wasser ist es nicht löslich; von Äther wird es wenig, von Alkohol und Chloroform reichlich gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit hochroter Farbe; Wasser scheidet es in weißen Flocken wieder aus dieser Lösung ab. Durch verdünnte Mineralsäuren wird es nur schwierig und unvollständig, durch konzentrierte Chlorzinklösung dagegen leicht und vollständig in Glycose und in weißgraues, amorphes Helleboresin: $C^{30}H^{38}O^4$, gespalten (Husemann, Marmé):

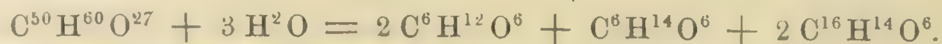


$$C^{36}H^{42}O^6 + 4\,H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{30}H^{38}O^4.$$

Nach Thaeter ist die Zusammensetzung des Helleborins eine andere und soll daher dieses Glycosid nicht im Sinne obiger Gleichung zerfallen.

Hesperidin ist von Brandes und Lebreton 1828 entdeckt und später von Pfeffer, Ed. Hoffmann ($C^{22}H^{26}O^{12}$), Paternò, Briosi, Will, Tanret ($C^{50}H^{60}O^{27}$) u. a. näher untersucht. Dasselbe findet sich in den reifen und unreifen Früchten der süßen und bitteren Orangen, und zwar besonders in dem weißen schwammigen Teil der Schalen. Es kommt ferner vor in den Früchten und zum Teil auch in den Blättern und Blattstielen von *Citrus Aurantium, C. Limonum, C. medica, C. vulgaris var. Curassaviensis, C. chinensis, C. longifolia* u. a., dagegen nicht in *C. decumana*, *C. Bigaradia* und *C. vulgaris.* Spica und Zenetti fanden das Hesperidin auch in den Buccoblättern. Zur Darstellung desselben werden die zerkleinerten, unreifen, bitteren Pomeranzen (*Fructus Aurantii immaturi*) zunächst so lange mit kaltem Wasser extrahiert, als diese Auszüge noch durch Bleiacetat gefällt werden, und alsdann der Rückstand mit einem Gemisch gleicher Volume Wasser und Alkohol, dem 1 Proz. Ätznatron zugesetzt ist, ausgezogen. Letzterer Auszug wird hierauf mit Salzsäure gefällt, das ausgeschiedene Rohhesperidin gesammelt, ausgewaschen und alsdann mit nicht zu kleinen Mengen Alkohol von 90 Proz. ausgekocht, wodurch Farbstoffe und geringe Mengen von Hesperidin in Lösung gehen. Die derartig behandelte, fast farblose Masse wird nunmehr in stark verdünnter Kalilauge unter Zusatz einer kleinen Menge Alkohol gelöst, aus dieser Lösung das Hesperidin durch Einleiten von CO^2 gefällt und gut ausgewaschen. Ausbeute 10 Proz. Das Hesperidin ist eine weiße, geruch- und geschmacklose, aus feinen Nadeln bestehende, bei 250° schmelzende Masse, welche in Wasser und kaltem Alkohol, sowie in Äther, Chloroform und Benzol fast unlöslich ist. Von kochendem Alkohol und besonders von siedender Essigsäure wird es etwas leichter gelöst. Vermöge seiner schwach sauren Eigenschaften wird es von Ätzalkalien sehr leicht gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Rot übergehender

Farbe. Verdampft man die alkalische Lösung des Hesperidins zur Trockne und übersättigt dann den Rückstand mit Schwefelsäure, so tritt bei vorsichtigem Erwärmen eine rote bis violette Färbung ein. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperetin: $C^{16}H^{14}O^{6}$, gespalten (Tanret):



$$C^{50}H^{60}O^{27} + 3\,H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{14}O^{6} + 2\,C^{16}H^{14}O^{6}.$$

Wird Hesperidin und Hesperetin einige Minuten lang mit Wasser und Natriumamalgam erhitzt, so wird durch Salzsäure aus der filtrierten Lösung ein Niederschlag abgeschieden, der sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst.

Das Hesperetin, nach Perkin $C^{32}H^{28}O^{12}$ zusammengesetzt, bildet weiße, glänzende, süß schmeckende Blättchen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, etwas schwerer in Äther löslich sind. Es schmilzt unter Zersetzung bei 224 bis 226°. In Ätzalkalien ist es leicht löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber, beim Erwärmen in Rot übergehender Farbe. Eisenchlorid färbt es braunrot. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und in die in farblosen, bei 228° schmelzenden Nadeln kristallisierende Isoferulasäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$ (Hesperetinsäure), s. S. 1218. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure: $C^{7}H^{6}O^{4}$.

Wird das Calciumsalz der Isoferulasäure der trockenen Destillation unterworfen, so resultiert Hesperetol: $C^{9}H^{10}O^{2}$ oder $C^{6}H^{3}(C^{2}H^{3})(OH)(O.CH^{3})$: Vinylguajacol, als strahlig-kristallinische, bei 57° schmelzende Masse.

Isohesperidin: $C^{22}H^{26}O^{12} + 2\,H^{2}O$ (?), kommt nach Tanret in den bitteren Pomeranzenschalen vor. Zur Darstellung desselben erschöpft man diese Schalen mit Alkohol von 60 Proz., verjagt den Alkohol und schüttelt den Rückstand mit Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des Chloroforms und Übergießen des Rückstandes mit kaltem Alkohol bleibt Hesperinsäure: $C^{22}H^{28}O^{7}$, als weiße, kristallinische, geschmacklose Masse zurück, die unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol ist.

Das Isohesperidin scheidet sich allmählich aus der obigen, mit Chloroform ausgeschüttelten wässerigen Flüssigkeit in kleinen, gelblichen Kristallen aus. Letztere sind kaum löslich in kaltem Wasser, löslich in $\frac{1}{2}$ Tl. kochenden Wassers und in 9 Tln. Alkohol von 90 Proz. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose, Isodulcit und Hesperetin gespalten. Das Isohesperidin ist vielleicht identisch mit Aurantiin.

Das **Aurantiamarin,** dem die bitteren Pomeranzenschalen die Bitterkeit verdanken, ist bisher nur wenig bekannt. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Äther und Chloroform (Tanret).

Aurantiin: $C^{21}H^{26}O^{11} + 4\,H^{2}O$ (Hesperidin von De Vry, Naringin), ist in allen Teilen, besonders in den Blüten von *Citrus decumana* enthalten. Es scheidet sich bei der Darstellung von Neroliöl aus jenen Blüten, beim Stehen der Destillationsrückstände, in Kristallen ab, welche durch Umkristallisieren aus kochendem Wasser leicht zu reinigen sind. Das Aurantiin bildet kleine, citronengelbe, intensiv bitter schmeckende, bei 171° schmelzende, monokline Kristalle, die sich in 300 Tln. kalten Wassers, leicht in heißem Wasser und in Alkohol lösen. In Äther und Chloroform ist es unlöslich. Durch Eisenchlorid wird es braunrot gefärbt. Durch Natriumamalgam wird das Aurantiin in einen Farbstoff verwandelt, der durch Säuren aus der filtrierten alkalischen Lösung ausgefällt wird und sich dann in Alkohol mit roter Farbe und bläulicher Fluoreszenz löst. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Aurantiin in Glycose, Isodulcit und Naringenin: $C^{15}H^{12}O^{5}$ (Ed. Hoffmann, Will).

Das **Naringenin:** $C^{15}H^{12}O^{5}$, bildet, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, perlmutterglänzende, bei 248° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol sind. Eisenchlorid und Natriumamalgam rufen die gleichen Reaktionen hervor wie mit Aurantiin. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge zerfällt das Naringenin in Phloroglucin und Para-Cumarsäure: $C^{9}H^{8}O^{3}$.

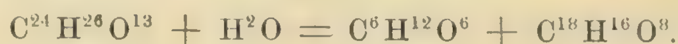
Limonin: $C^{22}H^{26}O^{7}$ (Weltzien), ist in den Kernen der Apfelsinen und Citronen enthalten, denen es durch Extraktion mit Alkohol entzogen wird. Es bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, intensiv bitter schmeckendes, nach Weltzien bei 245°, nach Paternò bei 275° schmelzendes Pulver, welches wenig in Wasser und in Äther, leicht in Alkohol und in Essigsäure löslich ist. Über die chemische Natur desselben ist bisher nichts Näheres bekannt.

Murrayin: $C^{18}H^{22}O^{10}$, das Glycosid der *Murraya exotica*, wird erhalten durch Auskochen der Blüten mit Wasser, Ausziehen der zum Extrakt eingedampften Abkochungen mit kaltem Wasser und Extrahieren des ungelöst Gebliebenen mit absolutem Alkohol. Aus letzterer Lösung wird hierauf zunächst durch Bleizucker das Murrayetin (s. unten) abgeschieden, sodann das durch $H^{2}S$ entbleite Filtrat eingedampft und das sich ausscheidende Murrayin durch Umkristallisieren aus heißem Alkohol gereinigt. Es bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, schwach bitter schmeckendes, bei 170° schmelzendes Pulver. In kaltem Wasser und in Äther ist es wenig löslich, leicht löslich in kochendem Wasser und in Alkohol. Aus verdünntem Alkohol scheidet es sich häufig als Gallerte ab. Seine Lösung in ätzenden oder kohlensauren Alkalien ist gelb gefärbt und zeigt grünlichblaue Fluoreszenz. Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in Murrayetin: $C^{12}H^{12}O^{5}$. Letzteres kristallisiert in rhombischen, bei 110° schmelzenden, teilweise sublimierenden Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser und in Alkohol lösen. Die Lösungen fluoreszieren stark blaugrün, namentlich auf Zusatz von ätzenden oder kohlensauren Alkalien (De Vry, Blas).

Ipomoeïn: $C^{78}H^{132}O^{36}$, nennt N. Kromer ein dem Convolvulin nahestehendes, in der Wurzel von *Convolvulus panduratus* enthaltenes Glycosid. Das Ipomoeïn, in analoger Weise wie das Convolvulin (s. S. 1436) dargestellt, bildet ein weißes, bei 170° schmelzendes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, unlöslich in Äther, Chloroform und Petroleumäther ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Beim Kochen mit Barytwasser geht es in Methylcrotonsäure: $C^{5}H^{8}O^{2}$, und in amorphe Ipomeïnsäure: $C^{34}H^{32}O^{18}$, über. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird das Ipomoeïn in Methylcrotonsäure, Zucker und kristallisierbare Ipomeolsäure: $C^{16}H^{32}O^{3}$, welche bei 60,6° schmilzt, gespalten. Bei der Oxydation mit Salpetersäure wird eine bei 98,6° schmelzende Sebacinsäure: $C^{10}H^{18}O^{4}$, und eine Valeriansäure: $C^{5}H^{10}O^{2}$, gebildet.

Iridin: $C^{24}H^{26}O^{13}$, das Glycosid der trockenen Wurzel von *Iris florentina*, läßt sich gewinnen, indem man das aus 10 kg Veilchenwurzelpulver bereitete alkoholische Extrakt mit 2 Liter lauwarmen Wassers aufweicht und diese Flüssigkeit mit 1 Liter eines Gemisches aus Aceton und Chloroform vom spez. Gew. 0,950 schüttelt. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Iridin in der unteren wässerigen Schicht als amorphe, weiße Masse aus. Letztere ist alsdann zu sammeln, mit Wasser auszuwaschen und zu trocknen. Hierauf wird das Rohiridin noch mit Äther und Ligroin gewaschen und schließlich durch Umkristallisation aus siedendem, verdünntem Alkohol (1 Vol. Alkohol,

2 Vol. Wasser) gereinigt. Das Iridin bildet feine, weiße, bei 208° schmelzende Nadeln, die sich kaum in Wasser, leicht in heißem Alkohol, gar nicht in Äther und Chloroform lösen. Durch verdünnte alkoholische Schwefelsäure wird es bei 80 bis 100° gespalten in Traubenzucker und Irigenin: $C^{18}H^{16}O^{8}$:



$$C^{24}H^{26}O^{13} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{18}H^{16}O^{8}.$$

Das Irigenin bildet farblose, bei 186° schmelzende Rhomboeder, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Äther sind. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung violett. Durch Erhitzen mit konzentrierter Kalilauge unter Abschluß der Luft wird das Irigenin gespalten in Ameisensäure, Iridinsäure: $C^{10}H^{12}O^{5}$, und Iretol: $C^{7}H^{8}O^{4}$.

Die Iridinsäure: $C^{6}H(CH^{3})(O.CH^{3})^{2}(OH)CO.OH$, kristallisiert in farblosen, bei 118° schmelzenden Prismen, die bei der trockenen Destillation in CO^{2} und Iridol: $C^{7}H^{5}(O.CH^{3})^{2}OH$, zerfallen. Das bei 57° schmelzende Iridol wird durch $CH^{3}J$ und KOH in Methyliridol: $C^{7}H^{5}(O.CH^{3})^{3}$, übergeführt, welches bei der Oxydation mit $KMnO^{4}$ die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure: $C^{6}H^{2}(O.CH^{3})^{3}CO.OH$, liefert.

Das Iretol: $C^{6}H^{2}(OH)^{3}O.CH^{3}$, bildet weiße, bei 186° schmelzende Nadeln. Synthetisch wird das Iretol aus Pikrinsäuremethyläther: $C^{6}H^{2}(NO^{2})^{3}.OCH^{3}$, dargestellt, indem derselbe zunächst durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in Diamidodioxybenzolmethyläther: $C^{6}H^{2}(NH^{2})^{2}OH(O.CH^{3})$, verwandelt und letzterer dann durch 24 stündiges Erhitzen mit Wasser, dem etwas Zinnchlorür zugesetzt ist, am Rückflußkühler, unter Einleiten von CO^{2}, zersetzt wird (Kohner). Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 140° geht das Iretol in Tetraoxybenzol: $C^{6}H^{2}(OH)^{4}$ (1 : 2 : 3 : 5), eine amorphe, glasartige Masse, über. Natriumamalgam verwandelt das Iretol in Phloroglucin (De Laire, Tiemann).

Kämpferitrin: $C^{27}H^{30}O^{14} + 3\frac{1}{2}H^{2}O$, findet sich im Javaindigo und in den Blättern von *Indigofera arrecta.* Zur Darstellung des Kämpferitrins wird das wässerige Extrakt der Indigoferablätter mit Alkohol ausgekocht, die Lösung eingedampft und mit Wasser versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Fast farblose, glänzende, bei 201 bis 202° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol sind. Bleiessig ruft in der Lösung einen gelben Niederschlag, Eisenchlorid eine grünbraune Färbung hervor. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Kämpferitrin in Rhamnose und Kämpferol: $C^{15}H^{10}O^{6}$ (s. S. 1901) (A. G. Perkin).

Leucoglycodrin: $C^{27}H^{42}O^{10}$, findet sich nach E. Merck, neben Leucodrin: $C^{15}H^{8}(OH)^{8}$, in den Blättern von *Leucodendron concinnum*, einer am Kap heimischen Proteacee. Zur Darstellung dieser Stoffe wird das alkoholische Extrakt mit Bleiacetat gefällt, das Filtrat mit $H^{2}S$ entbleit und alsdann verdunstet. Hierbei scheidet sich zunächst das amorphe Leucoglycodrin und bei weiterem Eindampfen das kristallisierbare Leucodrin ab. Das Leucoglycodrin wird durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Äther als ein weißes, amorphes, stark bitter schmeckendes Pulver erhalten. Dasselbe ist in heißem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich hieraus beim Erkalten gallertartig ab. Durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in reduzierend wirkenden Zucker und in ein braunes Öl verwandelt.

Das Leucodrin kristallisiert in farblosen, bei 212° schmelzenden Prismen, welche in kaltem Wasser schwer, in kaltem Alkohol mäßig leicht

löslich sind. Von Ammoniak und ätzenden Alkalien wird es leicht gelöst. Linksdrehend.

Mit dem Leucodrin ist vielleicht das **Proteacin** identisch, welches Beck aus den Blättern von *Protea mellifera* isolierte. Letzteres bildet farblose, bei 212° schmelzende Prismen, die sich leicht in heißem Wasser, Alkohol und Äther zu bitter schmeckenden Flüssigkeiten lösen. Wenig Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung blauviolett.

α-Linarin: $C^{50}H^{50}O^{25}$ (Linarsäure), findet sich zu 1,5 bis 2,8 Proz. in den trockenen Blüten von *Linaria vulgaris*. Zur Darstellung desselben kocht man die mit Petroleumäther entfetteten Blüten 10 bis 12 Stunden lang mit der 4- bis 5fachen Menge Alkohol und läßt alsdann das heiße Filtrat erkalten. Nach 24 Stunden erhitzt man das Filtrat, bis sich die ausgeschiedenen voluminösen Massen zum größten Teil wieder gelöst haben, filtriert die siedende Flüssigkeit rasch ab, kocht das ungelöst gebliebene Rohlinarin noch $^1/_2$ Stunde lang mit Alkohol von 60 Proz. (1 Liter auf 500 g Blüten) aus und kristallisiert das Ungelöste aus siedender Essigsäure von 50 Proz. um.

Das α-Linarin bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, bei 265° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedender Essigsäure ist. Konzentrierte Säuren und ätzende Alkalien lösen es mit gelblicher Farbe. Wird das Linarin mit der 100fachen Menge Fehlingscher Kupferlösung der Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich Linarodin: $C^9H^{10}O^2$, als eine weiße, bei 39,5° schmelzende Kristallmasse von anis- und cumarinartigem Geruch.

β-Linarin wird durch Lösen des α-Linarins in Normal-Kalilauge und Ansäuern dieser Lösung nach 24stündigem Stehen erhalten. Dasselbe kristallisiert aus Essigsäure von 50 Proz. in langen, bei 257 bis 260° schmelzenden Nadeln. Das β-Linarin ist etwas leichter löslich als das α-Linarin. Durch konzentrierte Salzsäure wird α- und β-Linarin in einen reduzierend wirkenden Zucker und in Linarphenol gespalten.

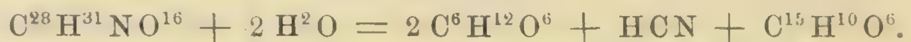
Das Linarphenol: $C^{19}H^{14}O^7$ oder $C^{19}H^{11}O^4(OH)^3$, kristallisiert aus Eisessig in orangeroten, bei 277 bis 279° schmelzenden Nadeln: $C^{19}H^{14}O^7 + C^2H^4O^2 + H^2O$, die beim Befeuchten mit Alkohol in ein citronengelbes Pulver übergehen. Letzteres ist in Wasser und Chloroform unlöslich; aus Alkohol, Äther und Aceton kristallisiert es in gelben, rhombischen Prismen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung grünschwarz.

α-Pectolinarin: $C^{50}H^{54}O^{27}$, scheidet sich aus der Auskochung des Rohlinarins mit Alkohol von 60 Proz. (s. oben) als Gallerte aus. Dieselbe wird gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und aus viel siedendem Wasser umkristallisiert. Amorphes, blaßgelbes Pulver, schwer löslich in siedendem Wasser und Alkohol. Durch Lösen in Normal-Kalilauge und Ansäuern dieser Lösung nach 24stündigem Stehen geht das α-Pectolinarin in β-Pectolinarin über; gelbe, ziemlich lichtbrechende Kristallkörner. α- und β-Pectolinarin liefern bei der hydrolytischen Spaltung ebenfalls Linarphenol: $C^{19}H^{14}O^7$.

Wird die hydrolytische Spaltung des β-Pectolinarins oder β-Linarins mit Salzsäure durch 2- bis 3stündiges Kochen am Rückflußkühler ausgeführt, so resultiert als Spaltungsprodukt Anhydrolinarphenol: $C^{19}H^{12}O^6$; blaßgelbe, bei 267 bis 268° schmelzende, sublimierbare Nadeln (T. Klobb).

In dem Kraut von *Linaria striata* ist ein Glycosid enthalten, welches durch Emulsin unter Bildung von Benzaldehyd-Cyanwasserstoff gespalten wird (Bourquelot).

Lotusin: $C^{28}H^{31}NO^{16}$, kommt in den jungen Pflanzen von *Lotus arabicus* vor. Zur Darstellung desselben werden die getrockneten Pflanzen mit Methylalkohol heiß extrahiert, der Auszug alsdann verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung mit Bleiacetat versetzt, das Filtrat durch H^2S entbleit und zum Sirup eingedampft. Die beim Stehenlassen allmählich ausgeschiedenen gelben Nadeln werden hierauf zwischen Tonplatten abgepreßt und aus heißem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe, bitter schmeckende Nadeln, welche nicht scharf schmelzen. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure und durch Einwirkung des in der frischen Pflanze enthaltenen Enzyms, der Lotase, wird das Lotusin gespalten in Traubenzucker, Cyanwasserstoff und Lotoflavin: $C^{15}H^{10}O^6$,



$$C^{28}H^{31}NO^{16} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + HCN + C^{15}H^{10}O^6.$$

Das Lotoflavin kristallisiert aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln, die oberhalb 200° schmelzen. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Kalilauge. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und β-Resorcylsäure (s. S. 1191).

Wird das Lotusin mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge erwärmt, so wird unter Entwickelung von NH^3 das in gelben Nadeln kristallisierende Kaliumsalz der Lotusinsäure: $C^{28}H^{32}O^{18}$, gebildet, welches beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in Traubenzucker, α-Dextrosecarbonsäure (s. S. 566) und Lotoflavin gespalten wird. Das Lotusin scheint ein Maltosid, d. h. ein Lotoflavinäther eines Mannosecyanhydrins zu sein (Dunstan, Henry).

Loganin: $C^{26}H^{36}O^{14}$ oder $C^{25}H^{34}O^{14}$, findet sich zu 4 bis 5 Proz. in der Pulpa, in der die Samen von *Strychnos nux vomica* eingebettet sind. Letztere wird zur Darstellung des Loganins mit einer heißen Mischung aus 4 Tln. Chloroform und 1 Tl. Alkohol extrahiert und werden die beim Erkalten ausgeschiedenen Kristalle dann aus Alkohol umkristallisiert. Farblose, bei 215° schmelzende Prismen, die leicht in Wasser und in Alkohol, weniger leicht in Chloroform und Äther löslich sind. Mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, löst es sich mit schön roter Farbe, die beim Stehen in Purpur übergeht. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, wird es in Glycose und in Loganetin gespalten (Dunstan, Short).

Als **Lokao** oder **Chinesisch Grün** kommt ein grüner Farbenlack in den Handel, der in China aus den Rinden verschiedener Rhamnusarten dargestellt wird. Nach Cloëz und Guignet enthält das Lokao Lokaïn: $C^{28}H^{34}O^{17}$, dessen Ammoniumverbindung durch Extrahieren des Farbenlacks mit Ammoniumcarbonatlösung gebildet und durch Fällung mit Alkohol in blauen Flocken erhalten wird. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Lokain in Glycose und braunes, amorphes Lokaitin: $C^9H^8O^5$, gespalten. Letzteres ist in Wasser unlöslich; konzentrierte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe.

Nach R. Kayser enthält das Lokao das Calcium- und Aluminiumsalz der Lokaonsäure. Zur Darstellung der Lokaonsäure: $C^{42}H^{48}O^{27}$, wird das Lokao mit Ammoniumcarbonatlösung extrahiert, die Lösung mit Alkohol gefällt und das abgeschiedene blaue Ammoniumsalz der Lokaonsäure mit Oxalsäure zerlegt. Die Lokaonsäure bildet einen tiefblauen, flockigen Niederschlag, der nach dem Trocknen eine blauschwarze Masse liefert, die in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform unlöslich ist. Ätzalkalien lösen sie mit tiefblauer Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Lokaonsäure in Lokaose: $C^6H^{12}O^6$, welche in feinen, weißen, optisch inaktiven Nadeln kristallisiert, und Lokansäure: $C^{36}H^{36}O^{21}$, zerlegt. Letztere

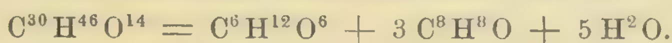
Säure ist ein violettschwarzes, kristallinisches Pulver, welches unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Chloroform ist. In Ätzalkalien löst es sich mit violettblauer Farbe. Beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge geht die Lokansäure in Phloroglucin und braune Delokansäure: $C^{15}H^{9}O^{6}$ (?), über.

Lupiniin: $C^{29}H^{32}O^{16} + 7\,H^{2}O$ [1]), das Glycosid der gelben Lupinen, *Lupinus luteus*, wird der getrockneten Pflanze durch Auskochen mit Alkohol von 50 Proz. entzogen und aus dem Auszug durch Bleiessig gefällt. Der voluminöse Bleiniederschlag wird alsdann gesammelt, ausgewaschen, durch $H^{2}S$ zerlegt, die Masse hierauf mit viel Wasser erwärmt, filtriert und das Filtrat der Kristallisation überlassen. Das Lupiniin scheidet sich als eine gelblichweiße, fein kristallinische Masse ab, welche wenig in kaltem Wasser löslich ist und sich auch in heißem Wasser und in Alkohol nur schwer löst. Ammoniak, Kali- und Natronlauge lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Bei längerem Kochen mit Wasser, rascher durch verdünnte Säure wird es in Glycose und gelbes, amorphes, in kaltem und in heißem Wasser unlösliches Lupigenin: $C^{17}H^{12}O^{6}$, gespalten. Mit Ammoniak geht letzteres eine gelbe, kristallinische, wenig beständige Verbindung: $C^{17}H^{12}O^{6}\,.\,NH^{3} + H^{2}O$, ein.

Die Lupeose (s. S. 956), welche in den Samen von *Lupinus luteus* und *L. angustifolius* enthalten ist, stimmt im Drehungsvermögen und in der Schleimsäureausbeute mit der Stachyose (s. S. 1016) überein, jedoch ist es bisher nicht gelungen, dieselbe in Kristalle zu verwandeln.

Auch in den Samen von *Phaseolus vulgaris* und von *Cicer arietinum* scheint Lupeose vorzukommen (E. Schulze, U. Pfenninger).

Menyanthin: $C^{30}H^{46}O^{14}$ (Kromayer), in den Blättern des Bitterklees, *Menyanthes trifoliata*, enthalten, wird gewonnen, indem man den möglichst konzentrierten wässerigen Auszug der getrockneten Pflanze bei 60 bis 70° mit gekörnter Knochenkohle bis zur vollständigen Entbitterung digeriert und die mit kaltem Wasser ausgewaschene Kohle alsdann mit Alkohol auskocht. Die heiß filtrierten Auszüge werden alsdann von Alkohol befreit, zum Extrakt eingedampft, dieses zur Entfernung eines kratzend schmeckenden Bitterstoffs mit Äther ausgeschüttelt und hierauf in wässeriger Lösung mit Gerbsäure gefällt. Den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von gerbsaurem Menyanthin trocknet man mit Bleiweiß und etwas Alkohol ein, zieht den Rückstand mit Alkohol aus, entfärbt den Auszug durch Tierkohle und verdunstet denselben. Der Rückstand kann durch abermalige Überführung in die gerbsaure Verbindung und erneute Zerlegung nötigenfalls noch weiter gereinigt werden. Das Menyanthin bildet eine gelbliche, bitter schmeckende, neutral reagierende, amorphe Masse, welche bei 60 bis 65° erweicht und bei 110 bis 115° schmilzt. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. In Äther ist es unlöslich. Die wässerige Menyanthinlösung wird durch Wismutjodid-Jodkalium, Jod-Jodkalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphomolybdänsäure, Gerbsäure usw. gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbbrauner, allmählich in Violett übergehender Farbe. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es nach Kromayer in Zucker und Menyanthol: $C^{8}H^{8}O$:



$$C^{30}H^{46}O^{14} = C^{6}H^{12}O^{6} + 3\,C^{8}H^{8}O + 5\,H^{2}O.$$

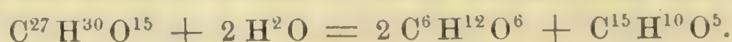
---

[1]) Von E. Schulze und J. Barbieri Lupinin (s. S. 1674) genannt. Nach Ritthausen enthalten die Samen von *Lupinus luteus*, neben Alkaloiden, Galactit: $C^{9}H^{18}O^{7}$; letzterer kristallisiert in dünnen, sechsseitigen, bei 140° schmelzenden Blättchen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure liefert der Galactit Galactose.

Das Menyanthol ist eine flüchtige, bittermandelölartig riechende, aldehydartige Flüssigkeit, welche beim Stehen an der Luft sich in eine kristallisierbare Säure verwandelt.

Nach K. Lendrich kommt dem Menyanthin die Formel $C^{33}H^{50}O^{14}$ zu. Der bei der Spaltung desselben gebildete Zucker soll linksdrehend sein und ein bei 205° schmelzendes Osazon liefern; das Menyanthol, welches durch Eisenchlorid violett gefärbt wird, soll Aldehyd- und zugleich Phenolcharakter besitzen.

Morindin: $C^{27}H^{30}O^{15}$ (Thorpe, Oesterle, Tisza), kommt in der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* und *M. tinctoria* vor. Zur Darstellung desselben kocht man die Rinde mit Alkohol aus, verdunstet diese Lösung, wäscht das ausgeschiedene Rohmorindin mit Benzol und absolutem Alkohol und kristallisiert es schließlich aus heißem Alkohol von 50 Proz. um. Das Morindin bildet kleine, gelbe, bei 245° schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther sind. In Kaliumcarbonatlösung löst es sich mit hellroter Farbe, die sich beim Kochen nicht verändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit Purpurfarbe. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt es in Glycose und Morindon:



$$C^{27}H^{30}O^{15} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^5.$$

Das Morindon: $C^{15}H^{10}O^5$, welches sich neben anderen Methylanthrachinonabkömmlingen auch in dem Wurzelbast von *Morinda umbellata* vorfindet (Perkin, Hummel), bildet rote, sublimierbare, dem Alizarin ähnliche, bei 272° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Kaliumcarbonatlösung löst es mit purpurblauer, konzentrierte Schwefelsäure mit dunkelblauer Farbe. Durch Eisenchlorid färbt sich die Lösung des Morindons grün. Beim Glühen mit Zinkstaub entsteht Methylanthracen. Das Morindon ist ein mit dem Emodin (siehe S. 1254 u. f.) isomeres Trioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^7O^2(OH)^3$.

Aus der Wurzelrinde von *Morinda citrifolia* isolierten Oesterle und Tisza außer Morindin noch hellgelbe Nadeln des bei 172° schmelzenden Trioxymethylanthrachinonmethyläthers: $C^{15}H^7O^2(OH)^2(O.CH^3)$, ein in gelben, bei 244° schmelzenden Nadeln kristallisierendes Dioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^8O^2(OH)^2$, Morindaliol, sowie ein damit isomeres dunkelrotbraune, bei 276° schmelzende Nadeln bildendes Dioxymethylanthrachinon: $C^{15}H^8O^2(OH)^2$, Soranjidiol, und eine in gelben, nicht sublimierbaren Nadeln kristallisierende, bei 210° schmelzende Verbindung $C^{16}H^{10}O^5$.

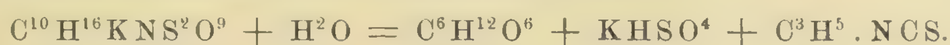
Ähnliche Bestandteile sind auch in der Wurzelrinde von *Morinda umbellata* enthalten (Perkin, Hummel). Dagegen enthält die Wurzel von *Morinda longiflora* kein Morindin und Morindon, wohl aber Dioxymethylanthrachinonmethyläther: $C^{15}H^8O^2(OH)(O.CH^3)$, vom Schmelzp. 290°, sowie Morindanol: $C^{38}H^{62}O^4 + H^2O$, eine phenolartige, in farblosen, bei 278° schmelzenden Nadeln kristallisierende Verbindung (Tutin, Barrowcliff).

Zu dem Morindanol scheinen die von Power und Salway aus dem Kraut von *Micromeria Chamissonis* isolierten Phenole in Beziehung zu stehen, das Micromerol: $C^{33}H^{51}O^3(OH) + 2\,H^2O$, farblose, bei 277° schmelzende Nadeln bildend, und das Micromeritol: $C^{30}H^{44}O^2(OH)^2$, in farblosen, bei 295° schmelzenden Nadeln kristallisierend.

Myronsäure: $C^{10}H^{17}NS^2O^9$, findet sich als Kaliumsalz: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$ (Sinigrin), in den Samen von *Sinapis nigra, S. juncea, Brassica rapa,* in der Wurzel von *Cochlearia armoracia* und vielleicht noch anderen Cruci-

feren. Das myronsaure Kalium ist von Bussy 1840 entdeckt und später von Ludwig und Lange, Körner und Will, sowie besonders von J. Gadamer (1897) eingehend untersucht worden. Zur Darstellung dieses Kaliumsalzes kocht man 1 kg gepulverten, entölten Senfsamens in einem Kolben mit $1^1/_2$ kg Alkohol von 85 bis 90 Proz. kurze Zeit, preßt die Masse dann heiß aus und wiederholt die gleichen Operationen mit dem Rückstand. Durch diese Operationen wird das fermentartige Myrosin unwirksam gemacht und werden zugleich harzige Extraktivstoffe und Sinapin (s. S. 1698), dagegen nur wenig myronsaures Kalium gelöst. Der im Wasserbade scharf ausgetrocknete und zerriebene Preßkuchen wird alsdann mit dem dreifachen Gewicht kalten Wassers 12 Stunden lang maceriert, der Auszug abgepreßt und der Rückstand in gleicher Weise mit der zweifachen Gewichtsmenge kalten Wassers behandelt. Die gemischten Auszüge werden hierauf unter Zusatz von etwas Baryumcarbonat zum Sirup eingedampft und dieser nacheinander mit $1^1/_2$ bis 2 kg und dann mit 1 kg Alkohol von 85 Proz. ausgekocht. Die alkoholischen Auszüge werden nach 24stündigem Stehen filtriert, der Alkohol abdestilliert und der Rückstand auf flachen Tellern der Kristallisation überlassen. Die nach mehreren Tagen ausgeschiedenen Kristalle rührt man mit Alkohol von 75 Proz. zu einem dünnen Brei an, preßt sie ab und kristallisiert sie wiederholt aus siedendem Alkohol von 90 Proz. um. Ausbeute 1,3 Proz. gegen 3 bis 3,75 Proz. Gesamtgehalt im naturellen Senfsamen (J. Gadamer). Die freie Myronsäure ist infolge ihrer sehr geringen Beständigkeit kaum bekannt.

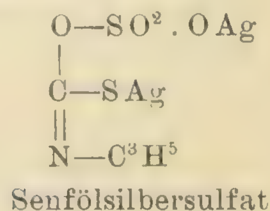
Das myronsaure Kalium: $C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O$, kristallisiert aus Alkohol in kleinen, seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in kurzen, rhombischen Säulen, welche bei 126 bis 127° schmelzen. Es ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in verdünntem Alkohol, kaum löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform. Linksdrehend. Es ist geruchlos, reagiert neutral und besitzt einen kühlend-bitteren Geschmack. Beim Auflösen des myronsauren Kaliums in starker Salzsäure tritt als Zersetzungsprodukt sofort Schwefelsäure auf; beim Kochen damit wird außerdem Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Glycose gebildet. Von Myrosin oder einem frisch bereiteten wässerigen Auszug des weißen Senfsamens wird es in Glycose, saures Kaliumsulfat und Allylsenföl gespalten:



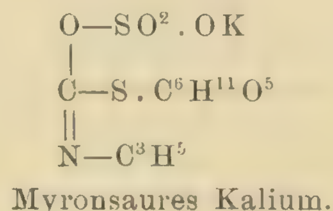
$$C^{10}H^{16}KNS^2O^9 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + KHSO^4 + C^3H^5.NCS.$$

Emulsin, Hefe und Speichel bewirken diese Zersetzung nicht. Die bei der Spaltung des myronsauren Kaliums auftretenden kleinen Mengen von Schwefelkohlenstoff sind auf eine sekundäre Zersetzung des Allylsenföls zurückzuführen. Kalilauge vom spez. Gew. 1,28 wirkt heftig auf das myronsaure Kalium ein und erzeugt Glycose, Ammoniak, Allylsenföl und Cyanallyl. Beim Erhitzen mit Wasser auf 110 bis 120° entsteht kein Allylsenföl, sondern es werden Schwefelwasserstoff, Schwefel, Cyanallyl und Ammoniak gebildet. Chlorbaryum verursacht in der wässerigen Lösung des myronsauren Kaliums keine Fällung, erst beim Kochen tritt allmählich eine Abscheidung von Baryumsulfat ein. Beim Erhitzen des Salzes mit wenig Barytwasser entwickelt sich Senföl unter Abscheidung von Baryumsulfat. Versetzt man die konzentrierte wässerige Lösung des Salzes mit Silbernitratlösung, so entsteht neben Glycose allmählich ein weißer, käsiger Niederschlag der Verbindung $[C^3H^5.NCS, Ag^2SO^4 + H^2O]$. Letztere zerfällt beim Erhitzen für sich oder mit Wasser in Silbersulfat, Senföl, Schwefelsilber und Cyanallyl. In Ammoniak löst sich diese Silberverbindung zunächst klar auf; nach kurzer Zeit scheiden sich jedoch aus dieser Lösung schön glänzende, nadel-

förmige Kristalle der Verbindung $C^3H^5 . NCS, Ag^2SO^4 + 2NH^3$ aus. Letztere ist weit beständiger, als das ursprüngliche Silbersalz. Dem Senfölsilbersulfat und dem myronsauren Kalium kommen nach J. Gadamer folgende Formeln zu:



Senfölsilbersulfat



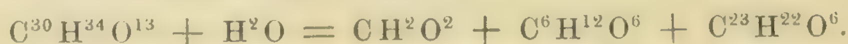
Myronsaures Kalium.

Glycotropaeolin: $C^{14}H^{18}KNS^2O^9 + xH^2O$, ist ein dem myronsauren Kalium entsprechendes Glycosid der Samen von *Tropaeolum majus*, welches als solches bisher jedoch noch nicht daraus isoliert ist. Die Gegenwart des Glycotropaeolins in den Kressensamen ist vorläufig nur durch die Darstellung eines dem Senfölsilbersulfat entsprechenden Benzylsenfölsilbersulfats: $C^6H^5 . CH^2 . NCS + Ag^2SO^4$, erschlossen worden. Ähnliche Glycoside dürften sich auch in anderen pflanzlichen, Senföle liefernden Materialien finden, wie z. B. in den Samen von *Lepidium sativum*, in dem Kraut von *Nasturtium officinale*, in dem Kraut von *Cochlearia officinalis*, den Samen von *Barbarea praecox* usw., da sich aus denselben ähnliche Silbersulfatverbindungen darstellen lassen (J. Gadamer).

Die **Ononisglycoside** sind besonders von Hlasiwetz und in neuerer Zeit von Hemmelmayr untersucht worden. Zur Darstellung dieser Glycoside wird die zerkleinerte, getrocknete Wurzel von *Ononis spinosa* mit heißem Alkohol erschöpft und der nach dem Abdestillieren verbleibende Rückstand zunächst durch Auswaschen mit Wasser von Extraktivstoffen usw. befreit. Das Ungelöste wird alsdann in heißem Alkohol gelöst und die erzielte Lösung der fraktionierten Kristallisation überlassen. Die in Alkohol am schwersten lösliche Kristallfraktion enthält das Onon und das Ononin, welche durch Behandlung mit siedendem Wasser, worin das Onon sehr schwer, das Ononin wesentlich leichter löslich ist, getrennt werden. Die zweite Kristallfraktion enthält Ononin und Pseudoononin, die durch Umkristallisieren aus heißem Wasser, in welchem das Ononin leichter löslich ist als das Pseudoononin, getrennt werden können. Die letzten Kristallfraktionen enthalten Pseudoononin, Spaltungsprodukte der Ononisglycoside und andere Stoffe.

Onon: $C^{29}H^{32}O^{12}$, bildet farblose, mikroskopische, bei 270° schmelzende Nadeln, welche von kochendem Barytwasser kaum angegriffen werden. Mit reiner Schwefelsäure und wenig Braunstein liefert es eine hellrote Flüssigkeit. Siedende verdünnte Schwefelsäure spaltet daraus Zucker ab.

Ononin: $C^{25}H^{26}O^{11}$ (Hemmelmayr), $C^{30}H^{34}O^{13}$ (Hlasiwetz), bildet farb- und geruchlose, bei 210° schmelzende, mikroskopische Nadeln oder Blättchen, welche unlöslich in kaltem, wenig löslich in siedendem Wasser, kaltem Alkohol und Äther sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rotgelber, allmählich kirschrot werdender Farbe. Die gleiche Färbung tritt mit Schwefelsäure und wenig Braunstein auf. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt unter Gelbfärbung Oxalsäure. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und Formonetin, bei ¼stündigem Kochen mit Barytwasser in Ameisensäure und Onospin, beim einstündigen Kochen in Ameisensäure, Glycose und Ononetin (Hlasiwetz).



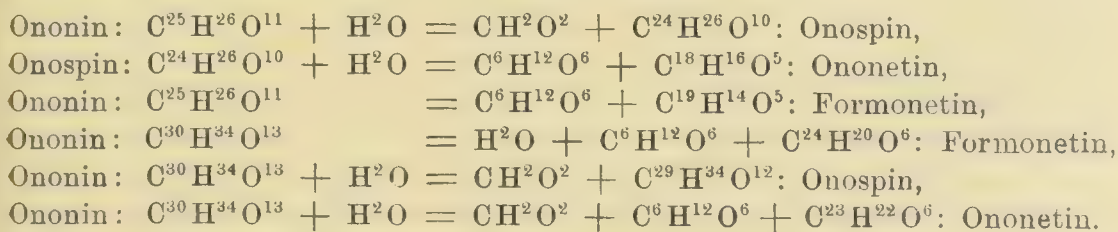
$$C^{30}H^{34}O^{13} + H^2O = CH^2O^2 + C^6H^{12}O^6 + C^{23}H^{22}O^6.$$

Das Formonetin: $C^{19}H^{14}O^{5}$ oder $C^{17}H^{9}(O.CH^{3})(OH)(O.CHO)O$ (Hemmelmayr), $C^{24}H^{20}O^{6}$ (Hlasiwetz), bildet kleine, in Wasser und Äther fast unlösliche, in siedendem Alkohol leicht lösliche, bei 265° schmelzende Kristalle, die sich mit konzentrierter Schwefelsäure violett färben. Beim Kochen mit Barytwasser wird es in Ameisensäure und kristallisierbares Ononetin gespalten.

Das Ononetin: $C^{18}H^{16}O^{5}$ (Hemmelmayr), $C^{23}H^{22}O^{6}$ (Hlasiwetz), kristallisiert in farblosen, kleinen, nach Hlasiwetz bei 120°, nach Hemmelmayr bei 145 bis 150° schmelzenden Prismen, welche schwer in Wasser und in Äther, leicht in Alkohol und alkalischen Flüssigkeiten löslich sind. Die ammoniakalische Lösung desselben färbt sich an der Luft allmählich dunkelgrün; Salzsäure scheidet daraus dunkelrote Flocken ab. Mit Eisenchlorid färbt sich das Ononetin dunkelkirschrot, mit Braunstein und Schwefelsäure schön rot.

Das Onospin: $C^{24}H^{26}O^{10}$ (Hemmelmayr), $C^{29}H^{34}O^{12}$ (Hlasiwetz), bildet farblose, mikroskopische, zu einer glänzenden Masse zusammentrocknende, bei 172° schmelzende Kristalle. Nach dem Schmelzen und Wiedererstarren zeigt es einen bitterlich-adstringierenden Geschmack. In kochendem Wasser, in Alkohol und in Ätzalkalien ist es leicht löslich, in Äther unlöslich. Gegen Eisenchlorid und gegen Braunstein und Schwefelsäure verhält es sich wie das Ononetin, in welches es auch beim Kochen mit verdünnten Säuren, unter Abspaltung von Glycose, übergeht.

Die Spaltungen des Ononins sollen nach Hemmelmayr und Hlasiwetz im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:



Ononin: $C^{25}H^{26}O^{11} + H^{2}O = CH^{2}O^{2} + C^{24}H^{26}O^{10}$: Onospin,
Onospin: $C^{24}H^{26}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{18}H^{16}O^{5}$: Ononetin,
Ononin: $C^{25}H^{26}O^{11} = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{19}H^{14}O^{5}$: Formonetin,
Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13} = H^{2}O + C^{6}H^{12}O^{6} + C^{24}H^{20}O^{6}$: Formonetin,
Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13} + H^{2}O = CH^{2}O^{2} + C^{29}H^{34}O^{12}$: Onospin,
Ononin: $C^{30}H^{34}O^{13} + H^{2}O = CH^{2}O^{2} + C^{6}H^{12}O^{6} + C^{23}H^{22}O^{6}$: Ononetin.

Pseudoononin bildet eine weiße, kristallinische, bei 206 bis 210° schmelzende Masse, die wenig löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol ist. Färbt sich mit reiner Schwefelsäure und etwas Braunstein braun. Bei längerem Kochen mit Wasser, schneller durch Kochen mit Barytwasser wird es in Pseudoonospin: $C^{24}H^{24}O^{11} + 2^1/_2 H^{2}O$, verwandelt. Das Pseudoonospin kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen, bei 220 bis 221° schmelzenden Nadeln, die sich in Ätzalkalien mit gelber Farbe lösen (Hemmelmayr).

Das amorphe, dem Glycyrrhizin ähnliche Ononid (Ononisglycyrrhizin), welches sich neben Ononin in der Wurzel von *Ononis spinosa* findet, ist bis jetzt kaum bekannt.

Onocerin: $C^{26}H^{42}(OH)^{2}$, Onocol, ist ein phytosterinartiger Stoff, welcher neben Ononin usw. in der Ononiswurzel vorkommt. Dasselbe bleibt beim Behandeln des eingedickten alkoholischen Extraktes mit Alkohol von 60 Proz. ungelöst. Aus heißem absolutem Alkohol oder Essigäther kristallisiert es in kleinen, farblosen, bei 232° schmelzenden Prismen. Bei der Oxydation mit Chromsäure wird es in ein Keton $C^{26}H^{40}O^{2}$, Onoketon, verwandelt. Letzteres kristallisiert in farblosen, bei 186 bis 187° schmelzenden Nadeln (Thoms).

Paridin: $C^{16}H^{28}O^{7} + 2H^{2}O$, und **Paristyphnin:** $C^{38}H^{64}O^{18}$, kommen nach Walz in den Blättern und besonders in der Wurzel von *Paris quadri-*

folia vor. Zu ihrer Darstellung erschöpft man die gepulverte, zuvor mit warmem, 2 Proz. Essigsäure enthaltendem Wasser ausgezogene Pflanze mit Alkohol von 85 Proz., konzentriert die erhaltene Tinktur, bis der Rückstand zu einer beim Erwärmen kristallinisch werdenden Gallerte erstarrt. Letztere liefert nach dem Abpressen und Umkristallisieren aus heißem Alkohol das Paridin, wogegen das Paristyphnin in der Mutterlauge verbleibt. Diese neutralisiert man mit Ammoniak, fällt sie mit Gerbsäure, wäscht den nach einigen Tagen ausgeschiedenen Niederschlag mit Wasser und digeriert ihn in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd. Das gerbsäurefreie, durch H^2S entbleite Filtrat hinterläßt beim Verdunsten ein Gemisch von Paridin, Paristyphnin und Fett, von denen letzteres durch Behandlung mit Äther, das Paridin durch wiederholtes Lösen in Wasser und Verdunstenlassen, wobei es auskristallisiert, entfernt wird. Der Rückstand wird endlich in Alkohol gelöst, die Lösung durch Tierkohle entfärbt und freiwillig verdunstet. Das Paridin bildet weiße, seidenglänzende, neutral reagierende Nadeln von kratzendem, nicht bitterem Geschmack. Es löst sich bei 15° in etwa 70 Tln. Wasser (nach anderen Angaben viel weniger), in 50 Tln. Alkohol von 94 Proz., kaum in Äther. Die Lösungen schäumen stark beim Schütteln. Beim Kochen mit Salzsäure in alkoholischer Lösung zerfällt es in Glycose und harzartiges Paridol: $C^{26}H^{46}O^9$.

Das **Paristyphnin** ist ein gelblichweißes, amorphes, ekelhaft bitter und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Ammoniak, nicht aber in Äther. Durch heiße, verdünnte Schwefelsäure zerfällt es zunächst in Glycose und Paridin, bei weiterer Einwirkung wird letzteres alsdann in Paridol und Glycose gespalten (s. oben).

Periplocin: $C^{30}H^{48}O^{12}$, ist der wirksame Bestandteil (Herzmittel) der Rinde von *Periploca graeca* (E. Lehmann). Zur Darstellung desselben wird die Rinde bei 50° mit Alkohol von 85 Proz. extrahiert, der Alkohol von den Auszügen abdestilliert und das sich ausscheidende Harz zunächst mechanisch und dann durch Ausschütteln mit Petroleumäther, Benzol und Äther entfernt. Aus dem mit Wasser verdünnten Extrakt wird hierauf das Glycosid bei 7 bis 8° durch Tannin gefällt, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen, mit Bleihydroxyd zerlegt und das Gemisch zunächst mit warmem Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen. Der wässerige Auszug liefert beim vorsichtigen Eindampfen direkt farblose Kristalle von Periplocin. Der alkoholische Auszug hinterläßt zunächst eine amorphe Masse, die jedoch durch Lösen in wenig warmem Wasser in kristallisiertes Periplocin verwandelt werden kann.

Das Periplocin bildet feine, farblose, sehr bitter schmeckende, bei 205° schmelzende Nadeln, die leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser löslich sind. Äther, Chloroform, Benzol und Petroleumäther lösen nur Spuren davon. Rechtsdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure färbt das Periplocin ziegelrot, allmählich nimmt die Lösung eine violette und schließlich tief blaue Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Periplogenin: $C^{24}H^{34}O^5$, und einen glycoseähnlichen Zucker.

Periplogenin kristallisiert in farblosen, bei 185° schmelzenden monoklinen Prismen, die fast unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Äther und Chloroform sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit indigblauer Farbe.

Phaseolunatin: $C^{10}H^{17}NO^6$, ist der giftig wirkende Bestandteil der Samen und Blätter von *Phaseolus lunatus*. Zur Darstellung dieses Glycosids

werden die gepulverten Samen mit Methylalkohol heiß extrahiert, die Auszüge zum Extrakt eingedunstet und dieses mit Wasser ausgekocht. Die filtrierte wässerige Lösung wird hierauf mit Bleiacetatlösung versetzt, das Filtrat durch H^2S entbleit, eingedampft und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind durch Umkristallisation aus heißem Wasser oder aus siedendem Essigäther zu reinigen.

Das Phaseolunatin bildet farblose, bei 141° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in verdünntem Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in absolutem Alkohol und Äther sind. Linksdrehend. Dasselbe wird langsam durch Emulsin, rasch durch verdünnte Säuren in Traubenzucker, Aceton und Cyanwasserstoff gespalten:



$$C^{10}H^{17}NO^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^3H^6O + HCN.$$

Durch Erwärmen mit Alkalien wird das Phaseolunatin in NH^3 und amorphe Phaseolunatinsäure: $C^{10}H^{18}O^8$, zerlegt, die durch verdünnte Säuren in Traubenzucker und α-Oxyisobuttersäure zerlegt wird (Dunstan, Henry).

Phillyrin: $C^{27}H^{34}O^{11} + 1\frac{1}{2}H^2O$, ist in der Rinde, weniger in den Blättern von *Phillyrea latifolia*, *Ph. angustifolia* und *Ph. media* enthalten (Carboncini, Bertagnini, de Luca). Zur Darstellung engt man die wässerige Abkochung der Rinde auf das 4fache Gewicht der angewendeten Rinde ein, klärt sie mit Eiweiß und versetzt sie mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaktion. Den nach 20 bis 30 Tagen gebildeten Absatz sammelt man, trocknet und pulvert ihn, um denselben mit Alkohol von 55 Proz. auszukochen. Diese Auszüge werden hierauf mit Tierkohle entfärbt, von Alkohol befreit und der Kristallisation überlassen. Das Phillyrin kristallisiert aus Wasser oder verdünntem Alkohol in weißen, silberglänzenden, wenig bitter schmeckenden, bei 160° schmelzenden Schuppen. Es löst sich bei 9° in 1300 Tln. Wasser und 40 Tln. Alkohol; in der Wärme ist es in jenen Lösungsmitteln leicht löslich. Von Äther wird es nicht gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rotvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und in kristallisierbares Phillygenin: $C^{21}H^{24}O^6$.

Dem Phillyrin nahe steht anscheinend ein Glycosid: $C^{26}H^{32}O^{11}$, welches sich in den Blättern einiger japanischer Oleaceen (*Olea fragrans*, *Forsythia suspensa* usw.) findet. Es bildet glänzende, bei 184° schmelzende Blättchen, die sich in 2000 Tln. kalten und in 8 Tln. siedenden Wassers lösen. In kaltem Alkohol ist es ziemlich leicht löslich, in Äther und Petroleumäther ist es unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nimmt bald eine purpurviolette Farbe an. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose und einen amorphen Stoff: $C^{20}H^{22}O^6$ (Eykman).

Phloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10} + 2H^2O$, von de Koninck und Stas 1835 entdeckt, von Strecker, Rochleder, Schiff, Hlasiwetz u. a. näher untersucht, findet sich in der Wurzelrinde des Apfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumenbaumes, weniger reichlich in der Rinde des Stammes und der Zweige dieser Bäume, sowie in den Blättern des Apfelbaumes. Zur Darstellung desselben kocht man die frische, nach dem Abschälen sogleich in Wasser gelegte Wurzelrinde des Apfelbaumes mit schwachem Alkohol aus, destilliert den Alkohol von den Auszügen ab und überläßt den Rückstand der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgepreßt und durch Umkristallisation aus kochendem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, gereinigt. Ausbeute 3 bis 5 Proz. Das Phloridzin bildet weiße, seidenglänzende, geruchlose, bitterlich-süß schmeckende, neutral reagierende Nadeln, welche

wasserhaltig bei 108 bis 109° schmelzen, bei 130° wieder fest werden, um bei 170 bis 171° von neuem zu schmelzen. Es löst sich in etwa 1000 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in kochendem Wasser und in Alkohol, kaum in Äther. Linksdrehend. Beim Erhitzen auf 200 bis 235° geht es in dunkelrotes, amorphes Rufin: $C^{21}H^{20}O^{8}$, über, welches kaum löslich in kochendem Wasser, leicht löslich in Ätzalkalien ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Phloridzin mit gelber, bei mäßiger Wärme in Rot übergehender Farbe. Die Lösungen des Phloridzins in Ätzalkalien absorbieren an der Luft Sauerstoff und färben sich infolgedessen rotbraun. Ammoniakgas wird von dem Phloridzin in einer Menge von 10 bis 12 Proz. absorbiert; es schmilzt dabei und erstarrt endlich zu einer farblosen Masse. An der Luft nimmt letztere zunächst eine gelbe, dann orange, purpurrote und endlich blaue Farbe an, indem sie in Phloridzeïn-Ammoniak: $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}$, übergeht:



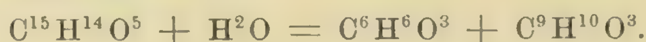
$$C^{21}H^{24}O^{10} + 3\,NH^{3} + 3\,O = C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}.NH^{3}.$$

Letzteres bildet eine amorphe, blaue, kupferglänzende Masse, die in Wasser mit blauer Farbe löslich ist und durch Alkohol aus dieser Lösung wieder gefällt wird. Essigsäure scheidet aus dieser Lösung das Phloridzeïn $C^{21}H^{30}N^{2}O^{13}$, als eine rotbraune, harzartige Masse ab. Eisenchlorid färbt die Lösung des Phloridzins dunkelviolett. Emulsin wirkt nicht auf Phloridzin ein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Glycose (Phlorose) und in Phloretin: $C^{15}H^{14}O^{5}$:



$$C^{21}H^{24}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{15}H^{14}O^{5}.$$

Das Phloretin, welches als solches nach Rochleder in kleiner Menge in der Apfelbaumrinde vorkommt, bildet weiße, süß schmeckende, bei 180° schmelzende, kleine Blättchen, welche sehr wenig in Wasser und in Äther, reichlich in Alkohol, Ätzalkalien und in Eisessig löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge wird es in Phloroglucin: $C^{6}H^{6}O^{3}$, und Phloretinsäure: $C^{9}H^{10}O^{3}$ (s. S. 1188), gespalten:



$$C^{15}H^{14}O^{5} + H^{2}O = C^{6}H^{6}O^{3} + C^{9}H^{10}O^{3}.$$

Als Isophloridzin: $C^{21}H^{24}O^{10}$, bezeichnet Rochleder ein dem Phloridzin sehr ähnliches Glycosid, welches in den Blättern des Apfelbaumes enthalten sein soll. Nach Schiff ist das Isophloridzin jedoch identisch mit Phloridzin.

Piceïn: $C^{14}H^{18}O^{7} + H^{2}O$, nennt Tanret ein Glycosid, welches in den frischen Trieben von *Pinus picea* zu 0,05 bis 0,3 Proz. vorkommen soll. Zur Darstellung des Piceïns werden diese Triebe mit Wasser, welches etwas $NaHCO^{3}$ (5 g pro Kilogramm der Triebe) enthält, extrahiert, dieser Auszug mit Bleiessig und das Filtrat des hierdurch erzeugten Niederschlages mit ammoniakalischer Bleiacetatlösung ausgefällt. Letztere Fällung wird hierauf durch Digestion mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die erzielte Lösung mit Magnesia usta neutralisiert, zum dünnen Sirup eingedampft und dieser, nachdem in demselben noch ein Drittel seines Gewichtes Magnesiumsulfat aufgelöst ist, durch Ausschütteln mit Essigäther von Piceïn befreit. Der nach dem Abdestillieren des Essigäthers verbleibende Rückstand ist mit kaltem absolutem Alkohol zu waschen und das Ungelöste schließlich aus siedendem absolutem Alkohol umzukristallisieren.

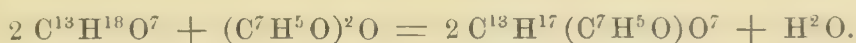
Das Piceïn kristallisiert in seidenglänzenden, bitter schmeckenden Nadeln, die mäßig leicht in Wasser (1 : 50) und in Alkohol löslich sind. Wasserfrei schmilzt es bei 198°. Durch Emulsin und durch verdünnte Säure wird es in Traubenzucker und Piceol: $C^{8}H^{8}O^{2}$, gespalten:



$$C^{14}H^{18}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{8}H^{8}O^{2}.$$

Das Piceol, welches identisch ist mit Para-Oxyacetophenon: $HO \cdot C^6H^4-CO-CH^3$, schmilzt bei 109°. Es löst sich in Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird.

Populin: $C^{20}H^{22}O^8 + 2H^2O$ oder $C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + 2H^2O$ (Benzoylsalicin), ist in der Rinde, den Knospen und in den Blättern von *Populus tremula, P. alba* und *P. graeca* enthalten (Braconnot, Piccard). Zur Darstellung desselben kocht man das Laub der Zitterpappel mit Wasser aus, versetzt den Auszug mit Bleiessig, entbleit das Filtrat mit H^2S, dampft zum Sirup ein und überläßt letzteren der Kristallisation. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle werden ausgepreßt und aus heißem Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, umkristallisiert. Künstlich wird dasselbe durch Zusammenschmelzen von Salicin mit Benzoesäureanhydrid gebildet (Schiff):



$$2C^{13}H^{18}O^7 + (C^7H^5O)^2O = 2C^{13}H^{17}(C^7H^5O)O^7 + H^2O.$$

Das Populin bildet feine, weiße, süßlich schmeckende Nadeln, welche entwässert bei 180° schmelzen. Es löst sich bei 15° in 2400 Tln. Wasser und 100 Tln. absoluten Alkohols. An kochendem Wasser erfordert es 42 Tle. zur Lösung; auch von kochendem Alkohol, sowie von Eisessig wird es leicht gelöst, sehr wenig dagegen von Äther. Linksdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit dunkelroter Farbe. Aus seiner Auflösung in kalter Salpetersäure von 1,3 spez. Gew. scheiden sich allmählich Nadeln von Benzoylhelicin: $C^{13}H^{15}(C^7H^5O)O^7$, aus; beim Erwärmen werden dagegen Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure und Oxalsäure gebildet. Beim Kochen mit Baryt- oder Kalkwasser zerfällt es in Benzoesäure und Salicin. Kaliumdichromat und Schwefelsäure erzeugen viel Salicylsäurealdehyd. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Populin in Glycose, Benzoesäure und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$ (s. Salicin); als intermediäres Produkt tritt hierbei, ebenso wie bei dem Salicin, Saligenin: $C^7H^8O^2$, auf. Von Emulsin wird es nicht angegriffen, wohl aber, unter Bildung von Glycose, Saligenin, Calciumbenzoat und Calciumlactat, wenn es mit faulem Käse und Kreide längere Zeit in Berührung bleibt.

Als **Primverin** (Schmelzp. 172 bis 173°) und **Primulaverin** (Schmelzp. 160 bis 161°) bezeichnen Goris und Mascré zwei linksdrehende Glycoside, welche bedingen sollen, daß die frischen Wurzeln von *Primula officinalis* und anderer Primulaceen beim Zerreiben einen zuerst an Anis und später an Salicylsäure-Methyläther erinnernden Geruch entwickeln, indem sie durch ein besonderes Enzym, die Primverase, gespalten werden. Eisenchlorid liefert mit den Spaltungsprodukten dieser Glycoside eine blaue bzw. blauviolette Färbung. Ob der Primulacampher (s. S. 1191) zu diesen Spaltungsprodukten in Beziehung steht, ist unbekannt.

Prulaurasin: $C^{14}H^{17}NO^6$, kommt in den frischen Blättern von *Prunus laurocerasus* und von *Cotoneaster microphylla* vor. Künstlich wird es erhalten durch Einwirkung von Hefe auf Isoamygdalin (s. S. 1941) bei 33 bis 34°.

Zur Darstellung des naturellen Prulaurasins trägt man die frischen unzerkleinerten Blätter von *Prunus laurocerasus* in die 3fache Menge siedendes Wasser, dem etwas $CaCO^3$ zugesetzt ist, hält die Masse 10 Minuten lang zur Zerstörung des Emulsins im Sieden, zerkleinert dann die Blätter und kocht hierauf dieselben noch kurze Zeit mit der ursprünglichen Flüssigkeit. Nach dem Erkalten werden die Blätter ausgepreßt, der Auszug wird alsdann durch Eiweiß geklärt, filtriert, unter vermindertem Druck auf ein kleines Volum eingedampft und hierauf mit dem vierfachen Volum Alkohol vermischt. Nach 24stündigem Stehen wird die Flüssigkeit filtriert, zur Trockne

verdunstet und der Rückstand wiederholt mit wasserhaltigem Essigäther ausgekocht. Die so erhaltenen Auszüge werden alsdann verdampft, der Rückstand in Wasser gelöst, die filtrierte Lösung zur Entfernung von Verunreinigungen mit dem doppelten Volum Äther ausgeschüttelt und hierauf bei niedriger Temperatur und bei Gegenwart von etwas $CaCO^3$ von neuem zur Trockne verdampft. Der Rückstand ist schließlich mit wasserfreiem Essigäther auszukochen, der Auszug zu konzentrieren und der Kristallisation zu überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind aus einem Gemisch von Essigäther und Toluol oder von Essigäther und Chloroform umzukristallisieren.

Zur Gewinnung aus Isoamygdalin löst man 16 g Amygdalin in 250 ccm $^1/_{50}$-Normal-Barytwasser, läßt die Lösung 6 Stunden lang stehen und entfernt alsdann das Baryumhydroxyd durch CO^2. Der auf diese Weise erhaltenen Isoamygdalinlösung werden hierauf 12,5 g Hefe und 3 ccm Toluol zugesetzt und dann das Gemisch 2 Tage bei 30° und 8 Tage bei 19 bis 20° stehen gelassen. Die hierzu erforderliche Hefe wird erhalten, indem man frische Hefe mit der 40fachen Menge Wasser 5 bis 6 Stunden in Berührung läßt, dieselbe dann absaugt, mit Wasser auswäscht und bei 33 bis 34° trocknet. Das Reaktionsprodukt wird hierauf mit 2 g $CaCO^3$ geschüttelt, mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt und filtriert. Nach dem Filtrieren wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Essigäther usw., wie oben angegeben, behandelt.

Das Prulaurasin bildet farblose, bei 120 bis 122° schmelzende Nadeln oder Prismen von bitterem Geschmack, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther lösen. In Äther ist es unlöslich. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -52,7°$. Durch Emulsin wird es in Traubenzucker und Benzaldehydcyanhydrin gespalten:



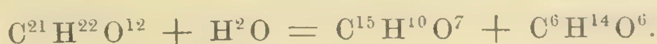
$$C^{14}H^{17}NO^6 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + [C^7H^6O + HCN].$$

Beim Eindampfen mit starker Salzsäure liefert das Prulaurasin inaktive Para-Mandelsäure (s. S. 1187) — H. Hérissey.

Quercitrin: $C^{21}H^{22}O^{12} + 2H^2O$, Quercitrinsäure, Quercimelin, findet sich in der Quercitronrinde, der von der Oberhaut befreiten Rinde von *Quercus tinctoria* (Bolley), in den Blättern, Blüten und Samen der Roßkastanie (Rochleder), in den Weinblättern (Neubauer), in den Blättern von *Fraxinus excelsior* (Gintl), im Hopfen (Wagner), im Sumach (Löwe), im Tee (Hlasiwetz, Malin), sowie in verschiedenen anderen Pflanzen. Mit der Untersuchung des Quercitrins beschäftigten sich besonders Hlasiwetz, Liebermann, Herzig. Zur Darstellung desselben wird die zerkleinerte Quercitronrinde 6 Stunden lang mit 5 bis 6 Tln. Alkohol von 85 Proz. gekocht, der Auszug durch Abdestillieren des Alkohols auf die Hälfte eingeengt, dann die Verunreinigungen, unter Zusatz von nicht zu wenig Eisessig, durch alkoholische (nicht überschüssige) Bleiacetatlösung ausgefällt, das Filtrat hierauf durch H^2S entbleit und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird alsdann mit Alkohol aufgenommen, aus der filtrierten Lösung das Quercitrin durch Wasser gefällt und der Niederschlag endlich noch 4 bis 5mal aus siedendem Wasser umkristallisiert. Dem durch Bleiacetat erzeugten Niederschlag kann das noch beigemengte Quercitrin durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser entzogen werden.

Das Quercitrin bildet schwefelgelbe, glänzende, geruchlose, in alkoholischer Lösung bitter schmeckende Nadeln oder Blättchen, welche bei 168° schmelzen. Bei 100° verliert es nur 1 Mol. Kristallwasser. Wird das Quercitrin dagegen im Vakuum bei 100° getrocknet, so gibt es 2 Mol. Kristall-

wasser ab. Es löst sich in 2485 Tln. kalten und in 143 Tln. kochenden Wassers. In Alkohol, besonders in absolutem, ist es leicht löslich, dagegen wird von Äther nur wenig aufgenommen. Ammoniak und verdünnte Ätzalkalien lösen es leicht auf. Die wässerige und alkoholische Lösung des Quercitrins wird durch Eisenchlorid dunkelgrün gefärbt. Durch Bleizucker und Bleiessig wird es ziemlich vollständig gefällt, jedoch lösen sich die Niederschläge in Essigsäure leicht auf. Beim Erwärmen mit starker Salpetersäure wird besonders Oxalsäure gebildet. Der trocknen Destillation unterworfen, liefert es Quercetin (s. unten) und brenzlige Produkte. Emulsin ist ohne Einwirkung auf Quercitrin. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es gespalten in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (Herzig):

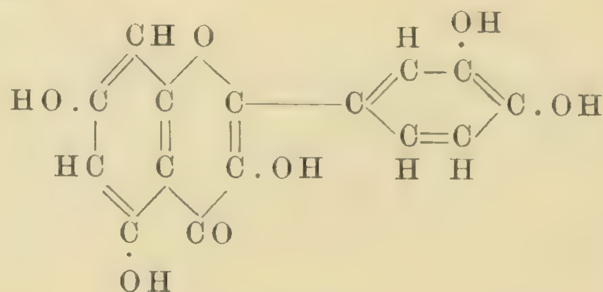


$$C^{21}H^{22}O^{12} + H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{7} + C^{6}H^{14}O^{6}.$$

Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7} + 2H^{2}O$ (Meletin, Quercetinsäure, Pentaoxyflavon), kommt nach Bolley fertig gebildet vor in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina* usw.), den Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes*, dem Kernholz von *Rhus Cotinus* (Fisetholz), der Stammrinde des Apfelbaumes, den Blättern und Blüten der Roßkastanie, den grünen Teilen von *Calluna vulgaris* (Rochleder), den Teeblättern (Hlasiwetz), den Weinblättern (Neubauer), dem Catechu (Löwe), den Blättern und Blüten des Goldlacks, des Schwarzdorns *Prunus spinosa* [neben Kämpferol (s. S. 1901)] und des Weißdorns, den Zwiebelschalen (Perkin), den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*, von *Rhus rhodanthema*, von *Ailanthus glandulosa*, der Wurzel von *Podophyllum emodi*, sowie in verschiedenen anderen Pflanzen. Bei der Spaltung von Rutin durch verdünnte Säuren tritt es ebenso wie bei der des Quercitrins und anderer glycosidartiger Pflanzenstoffe als Zersetzungsprodukt auf. Zur Darstellung des Quercetins kocht man am geeignetsten die wässerige Lösung des Quercitrins mehrere Stunden lang mit sehr wenig verdünnter Schwefelsäure. Beim Erkalten scheidet sich dann das Quercetin als schön gelbes, kristallinisches, aus feinen Nadeln bestehendes, geruchloses, bitter schmeckendes Pulver ab. Es ist wenig in kochendem, fast gar nicht in kaltem Wasser löslich. An kaltem, absolutem Alkohol erfordert es 229 Tle., an siedendem 18 Tle. zur Lösung. Äther löst nur sehr wenig davon auf, wogegen Ammoniak und verdünnte Ätzalkalien es leicht mit goldgelber Farbe lösen. Es enthält 2 Mol. $H^{2}O$, die bei 100^{0} entweichen. Das Quercetin schmilzt unter teilweiser Zersetzung gegen 310^{0}. Eisenchlorid ruft in alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne, beim Erwärmen in Rot übergehende Färbung hervor. Von kochender wässeriger Salzsäure wird es nicht zersetzt; Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und wenig Pikrinsäure. Wird das Quercetin mit Kalihydrat bis zur starken Wasserstoffentwickelung geschmolzen, so enthält die Schmelze nur Phloroglucin (Querciglucin) und Protocatechusäure. Ob die von Hlasiwetz und Pfaundler durch kürzeres Schmelzen von Quercetin mit Kalihydrat gewonnenen Verbindungen, Quercimerinsäure: $C^{8}H^{6}O^{5} + H^{2}O$, und Paradatiscetin oder Paradiscetin: $C^{15}H^{10}O^{6}$, wirklich chemische Individuen sind, ist zweifelhaft. Phloroglucin und Protocatechusäure entstehen schon aus dem Quercetin, wenn dasselbe mit alkoholischer Kalilauge gekocht wird, oder wenn dasselbe mit wässeriger Kalilauge an der Luft steht (Herzig). Bei Einwirkung von Natriumamalgam auf eine alkalische Lösung von Quercetin werden Phloroglucin und zwei kristallisierbare Säuren, $C^{13}H^{12}O^{5}$ und $C^{7}H^{8}O^{3}$, gebildet, in saurer Lösung entsteht dagegen ein roter, mit Ätzalkalien sich grün färbender Stoff, das Paracarthamin, welches leicht wieder in Quercetin zurückverwandelt werden kann (?).

Wird das Quercetin mit Kalihydrat, Jodmethyl und Methylalkohol erhitzt, so geht es in Methylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.CH^3)^4$, über. Letzteres kristallisiert aus Alkohol in langen, goldgelben, bei 156 bis 157° schmelzenden Nadeln, die sehr schwer in Alkohol löslich sind. Das entsprechend dargestellte Äthylquercetin: $C^{15}H^6O^3(O.C^2H^5)^4$, schmilzt bei 120 bis 122°; es ist dem Hexamethylquercetin sehr ähnlich.

Durch Kochen des Quercetins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird das in Nadeln kristallisierende, farblose Acetylquercetin: $C^{15}H^5O^2(O.C^2H^3O)^5$, gebildet; Schmelzp. 189 bis 191°. Durch Zutröpfeln von Brom (2 Mol.) zu dem in Eisessig suspendierten Quercetin wird anscheinend Dibromquercetin: $C^{15}H^8Br^2O^7$, erzeugt, welches in gelben, in absolutem Alkohol sehr schwer löslichen, bei 236 bis 237° schmelzenden Nadeln kristallisiert.



Quercetin.

Synthetisch wird das Quercetin erhalten, wenn das aus Aceto-Dimethylphloroglucin: $CH^3—CO—C^6H^2(O.CH^3)^2OH$, und Veratrumaldehyd durch Kochen mit Alkohol und Salzsäure dargestellte Kondensationsprodukt durch Behandlung mit Amylnitrit und Salzsäure in eine Nitrosoverbindung übergeführt und letztere zunächst mit einer Lösung von Schwefelsäure und dann mit Jodwasserstoffsäure gekocht wird (Kostanecki, Tambor).

Rhinanthin: $C^{29}H^{52}O^{20}$ nach Ludwig, $C^{32}H^{56}O^{20}$ nach Phipson, ist in dem Samen von *Alectorolophus hirsutus, A. major, A. minor, Melampyrum cristatum, Euphrasia Odontites, Pedicularis palustris*, in den Stengeln und Blättern von *Antirrhinum majus* usw. enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man die Samen von *A. hirsutus* mit Alkohol von 90 Proz. aus, verdampft den Auszug zum Extrakt, löst dieses in Wasser auf, filtriert die Lösung durch ein feuchtes Filter und verdampft dieselbe abermals zum Sirup. Letzteren behandelt man alsdann mit einer reichlichen Menge absoluten Alkohols, fügt zum Filtrat Äther zu, gießt die nach tüchtigem Schütteln und längerem Stehen sich bildende obere, weniger gefärbte Schicht ab, wäscht die untere Schicht mit Äther-Alkohol nach und konzentriert die gemischten alkohol-ätherischen Flüssigkeiten im Wasserbade. Die beim Erkalten sich ausscheidenden braunen Kristalle von Rhinanthin sind schließlich durch wiederholte Umkristallisation aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle zu reinigen. Das Rhinanthin bildet farblose, geruchlose, glänzende, bittersüß schmeckende Nadeln, welche leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung desselben nimmt beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure eine tief blaugrüne Färbung an. Beim Kochen mit verdünnten, wässerigen Mineralsäuren wird es in Glycose und schwarzbraunes Rhinanthogenin: $C^{12}H^{10}O^4$, gespalten.

Die Gegenwart von Rhinanthin bzw. der dasselbe enthaltenden Unkrautsamen im Brot verrät sich durch eine rötliche, bläuliche bis braunviolette Färbung desselben. Zum Nachweis des Rhinanthins im Mehl kocht man es mit Alkohol aus, versetzt den Auszug mit Salzsäure, kocht einige Zeit und läßt alsdann erkalten. Beim Erkalten tritt bei Gegenwart von

Rhinanthin eine mehr oder minder intensive Grünfärbung (nach Hartwich noch bei $^1/_{20}$ Proz.) ein. Schüttelt man alsdann diese mit Wasser verdünnte, alkoholische Lösung mit Chloroform, so färbt sich letzteres blau oder blaugrün. Zum Nachweis des Rhinanthins im Brot kocht man letzteres längere Zeit mit salzsäurehaltigem Alkohol und beobachtet die beim Erkalten des filtrierten Auszuges auftretende Färbung im Vergleich mit der, welche normales Brot unter den gleichen Bedingungen zeigt.

Rhododendrin: $C^{16}H^{22}O^{7}$, findet sich neben **Rhododendrol:** $C^{10}H^{12}O^{2}$, Ericolin (s. S. 1959) und Andromedotoxin (s. S. 1846) in den Blättern von *Rhododendron Chrysanthum.* Zur Darstellung dieser Verbindungen wird der wässerige Auszug der getrockneten Blätter mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit $H^{2}S$ entbleit, eingeengt und wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Letzterer (L) nimmt das Rhododendrol und das Ericolin auf, wogegen das Rhododendrin und das Andromedotoxin in der wässerigen Flüssigkeit verbleiben. Dieselbe scheidet nach dem weiteren Eindampfen allmählich das Rhododendrin kristallinisch aus, welches dann aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann.

Das Rhododendrin bildet farblose, bitter schmeckende, bei 187° schmelzende Kristalle, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol sind. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in einen reduzierend wirkenden Zucker, dessen Osazon bei 194 bis 195° schmilzt, und in Rhododendrol gespalten:



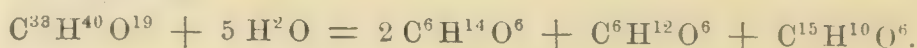
$$C^{16}H^{22}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{10}H^{12}O^{2}.$$

Das Rhododendrol wird durch Verdunstenlassen der mit Kalilauge und Wasser gewaschenen ätherischen Lösung (L) und Umkristallisieren des Rückstandes aus heißem Wasser gewonnen. Lange, farblose, unzersetzt flüchtige, bei 80° schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser sind. Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert es eine Rotfärbung.

Das Andromedotoxin kann der von Rhododendrin möglichst befreiten Flüssigkeit durch Ausschütteln mit Chloroform entzogen werden (Archangelski).

Robinin: $C^{33}H^{40}O^{19} + 7^1/_2\, H^{2}O$ (Zwenger, Dronke, E. Schmidt, Waliaschko), das Glycosid der Blüten von *Robinia pseudacacia*, wird aus den frischen Acaciablüten (0,15 Proz.) dargestellt, indem man dieselben wiederholt mit Wasser auskocht und die filtrierten Auszüge mehrere Tage lang an einem kühlen Orte beiseite stellt. Die ausgeschiedenen kristallinischen Massen (R) sind alsdann zu sammeln, in Alkohol zu lösen, die Lösung ist von dem größten Teil des Alkohols durch Destillation zu befreien, der Rückstand hierauf mit siedendem Wasser zu mischen und heiß zu filtrieren. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann von neuem zu sammeln und durch wiederholtes Umkristallisieren aus heißem Wasser zu reinigen. Die Mutterlaugen von dem direkt ausgeschiedenen Rohrobinin (R) enthalten, neben Asparagin, nur noch wenig Robinin. Um letzteres noch zu gewinnen, dampft man dieselben zum Sirup ein und extrahiert denselben mit Alkohol. Von den auf diese Weise erhaltenen Tinkturen wird der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden alsdann abgepreßt, mit kaltem Alkohol gewaschen, hierauf in heißem Wasser gelöst und aus der heißen Lösung durch Bleiacetat Farbstoffe usw. gefällt. Das durch $H^{2}S$ entbleite Filtrat wird schließlich abermals zur Kristallisation verdampft.

Das Robinin bildet feine, gelbliche, bei 195° schmelzende, schwach adstringierend schmeckende Nadeln, welche sich wenig in kaltem, leicht in kochendem Wasser lösen, und zwar mit gelber, auf Zusatz von Säuren verschwindender Farbe. Beim Aufbewahren im Exsikkator oder beim Trocknen im Wassertrockenschranke verliert das Robinin nur 7 Mol. H^2O, der Rest entweicht erst bei 105 bis 110°. In Ammoniak, wässerigen, kohlensauren und ätzenden Alkalien, sowie in siedendem Alkohol ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Von Äther wird es nicht gelöst. Eisenchlorid ruft eine dunkelbraune Färbung, Bleiessig eine gelbe Färbung hervor. Neutrales Bleiacetat bewirkt keine Fällung. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Oxalsäure und Pikrinsäure. Emulsin wirkt nicht darauf ein. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, Galactose: $C^6H^{12}O^6$, und Kämpferol: $\mathbf{C^{15}H^{10}O^6}$ (s. S. 1901):



$$C^{33}H^{40}O^{19} + 5\,H^2O = 2\,C^6H^{14}O^6 + C^6H^{12}O^6 + C^{15}H^{10}O^6.$$

Rubierythrinsäure: $C^{26}H^{28}O^{14}$, ist in der Krappwurzel (von *Rubia tinctorum*) enthalten (Schunck, Rochleder). Zu ihrer Darstellung kocht man die Wurzel mit Wasser aus und fällt den Auszug zunächst mit Bleizucker, dann mit Bleiessig unter Vermeidung eines Überschusses. Der zweite Niederschlag, welcher die Rubierythrinsäure enthält, wird unter Wasser mit H^2S zersetzt, das Gemisch aus Schwefelblei und Rubierythrinsäure mit Wasser ausgewaschen und endlich mit Alkohol ausgekocht. Die stark eingeengten alkoholischen Auszüge versetzt man hierauf mit Wasser und wenig Barytwasser, filtriert den entstandenen weißen Niederschlag ab und scheidet aus dem Filtrat durch weiteren Barytzusatz die Rubierythrinsäure als Baryumsalz in kirschroten Flocken ab. Letzteres wird alsdann durch Lösen in verdünnter Essigsäure und Fällen der mit Ammoniak nahezu neutralisierten Lösung mit Bleiessig in das Bleisalz verwandelt, dieses mit verdünntem Alkohol ausgewaschen und dann, in starkem Alkohol suspendiert, durch H^2S zerlegt. Die heiß filtrierte Flüssigkeit scheidet beim Verdunsten die Rubierythrinsäure in Kristallen aus, die nötigenfalls noch durch Umkristallisieren aus wenig kochendem Wasser gereinigt werden können.

Die Rubierythrinsäure bildet gelbe, seidenglänzende, bei 258 bis 260° schmelzende Prismen, welche wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol, schwer in absolutem Alkohol und in Äther löslich sind. In Benzol ist sie fast unlöslich. Ätzalkalien lösen sie mit dunkelroter Farbe. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure zerfällt sie nach Graebe und Liebermann in Glycose und Alizarin: $C^{14}H^8O^4$ (s. S. 1248):



$$C^{26}H^{28}O^{14} + 2\,H^2O = 2\,C^6H^{12}O^6 + C^{14}H^8O^4.$$

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat geht die Rubierythrinsäure in Octacetylrubierythrinsäure: $C^{26}H^{20}O^6(O.C^2H^3O)^8$, über. Letztere bildet hellgelbe, bei 230° schmelzende Nadeln, die schwer löslich in heißem Alkohol, leicht löslich in Eisessig sind.

Über das Glycosid des Purpurins, welches neben Rubierythrinsäure in der Krappwurzel vorkommt, ist bis jetzt wenig bekannt. Es ist weit unbeständiger als die Rubierythrinsäure; schon beim Erwärmen mit schwefliger Säure auf 50 bis 60° zerfällt es in Glycose und Purpurin: $C^{14}H^8O^5$ (siehe S. 1251), wogegen die Rubierythrinsäure hierdurch erst bei 100° gespalten wird.

Außer der Rubierythrinsäure und dem Purpuringlycosid enthält die Krappwurzel nach Schunck und Marchlewski noch **Rubiadinglycosid:** $C^{21}H^{20}O^9$, welches in gelben, gegen 270° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Dasselbe ist schwer löslich in heißem Wasser, leichter löslich in heißem Alkohol und in Äther. Bei der Hydrolyse zerfällt dasselbe in Traubenzucker

und Methylpurpuroxanthin, Rubiadin: $C^{15}H^{10}O^{4}$, welches glänzende, gelbe, bei 290° schmelzende Nadeln bildet.

Das amorphe, gummiartige Rubian, welches Rochleder als die Muttersubstanz der Rubierythrinsäure ansieht, ebenso wie die Zersetzungsprodukte desselben, die durch das Erythrozym, das Ferment des Krapps, gebildet werden, wie z. B. das Rubiafin, das Rubiagin, das Rubiadipin, die Rubiansäure, das Rubidehydran, das Rubihydran usw., sind vorläufig kaum als chemische Individuen zu betrachten. Das gleiche gilt von den als Rubianin, Rubiacin, Rubiretin, Verantin, Xanthin, Chlorogenin usw. bezeichneten Krappbestandteilen.

Das **Munjistin:** $C^{15}H^{8}O^{6}$ (Purpuroxanthincarbonsäure), kommt neben Purpurin und Purpuroxanthin in *Rubia sikkimensis*, sowie in dem als Munjeet bezeichneten orientalischen Krapp (von *Rubia munjista*) vor (Perkin, Hummel). Es bildet glänzende, goldgelbe, sublimierbare, bei 231° schmelzende, tafelförmige Kristalle. Von kochendem Wasser und von Alkohol wird es leicht gelöst; auch in Äther, Chloroform und Eisessig ist es löslich. In Kalilauge löst es sich mit karmoisinroter Farbe. Bei 232 bis 233° zerfällt es in Kohlensäureanhydrid und Purpuroxanthin (s. S. 1250).

Rutin: $C^{27}H^{30}O^{16} + 3H^{2}O$ (Rutinsäure, Phytomelin, Melin), ist von Zwenger und Dronke, Schunck und besonders von E. Schmidt und seinen Schülern Waliaschko, Brauns und Wunderlich untersucht worden. Dasselbe kommt in besonders reichlicher Menge in den chinesischen Gelbbeeren, den als Waifa bezeichneten unentwickelten Knospen von *Sophora japonica*: Sophorin, vor. Es findet sich ferner in den Blättern von *Ruta graveolens*, in den Blättern und Blütenständen des Buchweizens, in den Kappern[1]), den Blütenknospen von *Capparis spinosa*, in den Blüten von *Viola tricolor*: Violaquercitrin, in den Blättern von *Globularia Alypum* und in anderen Pflanzen. Zur Darstellung desselben kocht man die getrocknete Gartenraute zweimal mit Wasser 2 Stunden lang, preßt je die Masse aus, fügt den vereinigten Auszügen etwas Eiweißlösung zu, erwärmt im Dampfbade bis zur Klärung, filtriert hierauf und überläßt die Flüssigkeit längere Zeit der Ruhe. Das allmählich sich ausscheidende Rutin wird alsdann gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und wiederholt aus kochendem Wasser umkristallisiert. Zur Gewinnung des Rutins aus den Gelbbeeren genügt es, dieselben wiederholt mit Wasser auszukochen und die heiß filtrierten Auszüge erkalten zu lassen.

Das Rutin bildet hellgelbe, schwach glänzende, neutral reagierende, bei 188 bis 190° schmelzende Nadeln. Im lufttrockenen Zustande enthält das Rutin 3 Mol. Kristallwasser, von denen 1 Mol. zum Teil schon an trockener Luft, vollständig im Exsikkator und im Wassertrockenschranke abgegeben wird. Die beiden anderen Moleküle $H^{2}O$ werden erst bei 110 bis 115° ausgetrieben. Es löst sich kaum in kaltem Wasser, leicht dagegen, und zwar mit blaßgelber Farbe, in kochendem Wasser und siedendem Alkohol. In Äther ist es unlöslich. Ammoniak und ätzende Alkalien lösen es leicht mit gelber Farbe auf. Eisenchlorid färbt die Lösung des Rutins dunkelgrün. Die wässerigen und alkoholischen Lösungen desselben werden durch Bleiacetat gelb gefärbt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^{6}H^{14}O^{6}$, Glycose: $C^{6}H^{12}O^{6}$, und Quercetin: $C^{15}H^{10}O^{7}$ (s. S. 1985):



$$C^{27}H^{30}O^{16} + 3H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{7} + C^{6}H^{14}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{6}.$$

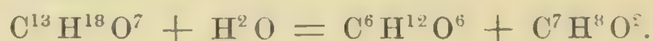
---

[1]) Das Kappern-Rutin zeigt im Schmelzpunkt eine geringe Differenz von dem der Rutine anderer Provenienz.

Mit dem Rutin sind nicht nur das Sophorin und Violaquercitrin (s. oben), sondern auch das Osyritrin der Blätter von *Osyris compressa* und das Myrticolorin der Blätter von *Eucalyptus macrorhiza* identisch (A. G. Perkin).

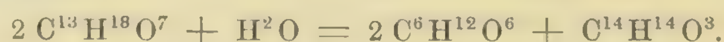
Salicin: $C^{13}H^{18}O^{7}$, Saligeninglycosid: $C^{6}H^{4}\begin{matrix}CH^{2}.OH & (1)\\ O.C^{6}H^{11}O^{5} & (2)\end{matrix}$, ist von Leroux (1830) entdeckt und zuerst von Piria (1839) eingehend untersucht. Dasselbe kommt in der Rinde vieler, jedoch nicht aller Weiden- und Pappelarten, besonders in *Salix pentandra, S. Helix* und *S. praecox,* vor (Braconnot). In geringer Menge findet es sich auch in den Blättern, jungen Zweigen und weiblichen Blüten der Weiden, in den Blättern der Pappeln (Tischhauser), in den Blütenknospen von *Spiraea ulmaria* (Buchner), sowie im Castoreum (Wöhler). Zur Darstellung desselben kocht man 3 Tle. zerkleinerter Weidenrinde dreimal mit Wasser aus, dampft die Auszüge auf 9 Tle. ein, digeriert die Flüssigkeit 24 Stunden lang mit 1 Tl. geschlämmter Bleiglätte und verdunstet das durch $H^{2}S$ entbleite Filtrat zum Sirup. Das allmählich auskristallisierende Salicin wird alsdann gesammelt, von der Mutterlauge durch Absaugen und Abpressen möglichst befreit und durch Umkristallisieren aus Wasser, unter Anwendung von etwas Tierkohle, gereinigt (Duflos).

Das Salicin bildet weiße, dem rhombischen System angehörende Nadeln, Blättchen oder Prismen von bitterem Geschmack. Bei 15° löst es sich in 28 Tln. Wasser und in etwa ebenso viel Alkohol. In kochendem Wasser, siedendem Alkohol, wässerigen Ätzalkalien und in Eisessig ist es leicht löslich, in Äther dagegen unlöslich. Linksdrehend. Durch Bleiacetat und durch Bleiessig werden die wässerigen Lösungen des Salicins nicht gefällt. Es schmilzt bei 201° und zerfällt bei höherer Temperatur in Glycosan und Saliretin (s. unten). Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön roter Farbe; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet diese Lösung unter Entfärbung einen roten, pulverigen, als Rutilin bezeichneten Stoff ab. Salpetersäure erzeugt je nach der Konzentration, der Dauer und den Bedingungen der Einwirkung Helicin, Helicoidin (s. unten), Nitrosalicylsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Bei der Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Salicin Salicylsäurealdehyd (s. S. 1134), Ameisensäure und CO^{2}. Kaliumpermanganat führt das Salicin in verdünnter wässeriger Lösung in Zuckersalicylsäure (Glycosalicylsäure) über; durch verdünnte Säuren wird letztere in Traubenzucker und Salicylsäure gespalten (Tiemann). Eisenchlorid färbt die Lösung des Salicins braun. Durch Emulsin oder durch Speichel wird das Salicin in Glycose und Saligenin: $C^{7}H^{8}O^{2}$ (s. S. 1124), gespalten:



$$C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{7}H^{8}O^{2}.$$

Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Salicin Glycose und Saliretin: $C^{14}H^{14}O^{3}$:



$$2\,C^{13}H^{18}O^{7} + H^{2}O = 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + C^{14}H^{14}O^{3}.$$

Letztere Verbindung entsteht neben Salicylsäure und salicyliger Säure auch beim Kochen von Salicin mit starker Natronlauge. Schmelzende Ätzalkalien erzeugen Salicylsäure und Phenol (Salicon). Chlor führt das in Wasser suspendierte Salicin, je nach den Versuchsbedingungen, in Mono-, Di- und Trichlorsalicin über. Das in feinen Nadeln kristallisierende Monochlorsalicin: $C^{13}H^{17}ClO^{7} + 2\,H^{2}O$, schmilzt bei 154°. Durch Eintröpfeln von Brom in eine Lösung von Salicin in Wasser (1 : 20) wird Monobromsalicin: $C^{13}H^{17}BrO^{7} + 2\,H^{2}O$, gebildet. Letzteres kristallisiert in glänzenden, bei 170° schmelzenden Prismen, die leicht löslich in heißem Wasser und in

Alkohol, unlöslich in Äther sind. Chlorjod führt das Salicin in wässeriger Lösung in Monojodsalicin: $C^{13}H^{17}JO^7 + 2H^2O$, über, welches in weißen, bei 192° schmelzenden Nadeln kristallisiert.

Das Saliretin: $C^{14}H^{14}O^3$ oder $C^6H^4(OH)-CH^2.O.C^6H^4-CH^2.OH$, bildet eine gelblichweiße, harzartige, schmelzbare Masse, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Äther ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön roter Farbe auf. Beim Behandeln mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat liefert das Saliretin weder Salicylsäurealdehyd noch Salicylsäure. Wird Saliretin mit der gleichen Menge Glycerin 8 Stunden lang im geschlossenen Rohre auf 100° erhitzt, so geht es zu 2,5 Proz. in Salireton: $C^{14}H^{12}O^3$, über. Letzteres bildet farblose, bei 121,5° schmelzende Blättchen oder Nadeln, die kaum löslich in kaltem Wasser sind (Giacosa).

Das Helicin: $C^{13}H^{16}O^7 + {}^3/_4 H^2O$ oder $C^6H^4\begin{matrix}CH:O \\ O.C^6H^{11}O^5\end{matrix}\begin{matrix}(1) \\ (2)\end{matrix}$ (Glycosalicylaldehyd), wird erhalten, indem man 10 Tle. Salicin mit 80 Tln. Salpetersäure von 1,161 spez. Gew., welche etwas Stickstoffdioxyd enthält, in flachen Gefäßen übergießt, nach 4 bis 5 Stunden die ausgeschiedenen Kristalle sammelt und dieselben aus Wasser umkristallisiert (Piria, Schiff). Künstlich wird dasselbe erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Acetochlorhydrose: $C^6H^7ClO^5(C^2H^3O)^4$, und Salicylaldehydkalium: $C^7H^5O^2K$ (Michael). Das Helicin bildet weiße, büschelförmige, schwach bitter schmeckende, bei 175° schmelzende Nadeln, welche bei 8° sich in 64 Tln. Wasser lösen. In kochendem Wasser und in erwärmtem Alkohol ist es leicht löslich, unlöslich dagegen in Äther. Von Eisenchlorid wird es nicht gefärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit orangegelber Farbe. Durch Einwirkung von Ätzalkalien, verdünnten Säuren und Fermenten zerfällt es in Glycose und Salicylaldehyd. Natriumamalgam führt es in Salicin über: künstliches Salicin (Lisenko). Das Helicin trägt den Charakter eines Aldehyds. Mit Acetaldehyd kondensiert es sich, bei Gegenwart von wenig Natronlauge, zu Glycocumarsäurealdehyd: $C^{15}H^{18}O^7 + H^2O$, welcher in gelblichen, bei 199° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Auch mit Aceton liefert das Helicin unter den gleichen Bedingungen Kondensationsprodukte (Tiemann).

Wird das Helicin auf 180 bis 185° erhitzt oder durchfeuchtet mit Salpetersäure von 1 Proz. einige Tage an der Luft liegen gelassen und dann auf 110 bis 115° erhitzt, so geht es, vielleicht durch Polymerisation, in Isohelicin über. Letzteres bildet eine amorphe, in Wasser und Alkohol sehr schwer lösliche Masse, die beim Erwärmen mit sehr verdünnter Salzsäure wieder in Helicin verwandelt wird (Schiff).

Das Helicoidin: $C^{26}H^{34}O^{14} + H^2O$, welches entsprechend dem Helicin (s. oben) durch Auflösen von Salicin in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,091 gebildet wird, ist als eine Verbindung von Helicin mit Salicin: $[C^{13}H^{16}O^7 + C^{13}H^{18}O^7]$, zu betrachten. Es bildet farblose, dem Helicin ähnliche Nadeln, die durch Emulsin in Glycose, Salicylaldehyd und Saligenin, durch verdünnte Säuren in Glycose, Salicylaldehyd und Saliretin gespalten werden.

Das Salicin hat zeitweilig als fiebertreibendes Mittel eine beschränkte arzneiliche Anwendung gefunden.

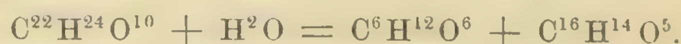
Salinigrin: $C^{13}H^{16}O^7$, findet sich nach Jowett (1 Proz.) in einer als „schwarze Weidenrinde" bezeichneten von *Salix discolor* abstammenden Droge. Weiße, kristallinische, bei 195° schmelzende Masse, welche sich bei 15° in 52 Tln. Wasser und in 218 Tln. Alkohol löst. Linksdrehend. Konzentrierte

Schwefelsäure färbt das Salinigrin nicht. Durch verdünnte Säuren wird es in Meta-Oxybenzaldehyd (s. S. 1135) und Traubenzucker gespalten.

Salicinereïn: $C^{15}H^{20}O^{7}$, wird von Jacoby ein in *Salix cinerea* vorkommendes Glycosid bezeichnet, über dessen Spaltungsprodukte jedoch bisher nichts bekannt ist.

Sakuranin: $C^{22}H^{24}O^{10} + 4H^{2}O$, ist in der Rinde des japanischen Kirschbaums, *Prunus speudocerasus*, enthalten. Zur Darstellung dieses Glycosids werden 300 g des wässerigen Extrakts in der 10 fachen Menge siedendem Wasser gelöst, die heiße Lösung mit 50 g *Liquor Aluminii acetici* versetzt und das Gemisch nach der Klärung heiß filtriert. Die nach mehrtägigem Stehen ausgeschiedenen Kristallkrusten werden alsdann mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol oder wasserhaltigem Essigäther umkristallisiert.

Das Sakuranin bildet glänzend weiße, feine, wasserfrei bei 210 bis 212° schmelzende Nadeln von bitterem Geschmack. Es ist leicht löslich in Alkohol von 50 bis 60 Proz., schwer löslich in Wasser und in starkem Alkohol. Die aus verdünntem Alkohol erhaltenen Kristalle enthalten 4 Mol. $H^{2}O$. Rauchende Salpetersäure löst das Sakuranin mit schmutzig grüner, allmählich in Indigblau übergehender Farbe. In Ammoniak und in Ätzalkalien ist es leicht mit gelber Farbe löslich. Durch verdünnte Schwefelsäure wird das Sakuranin beim Kochen in Traubenzucker und Sakuranetin: $C^{16}H^{14}O^{5}$, gespalten:



$$C^{22}H^{24}O^{10} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + C^{16}H^{14}O^{5}.$$

Das Sakuranetin: $C^{16}H^{14}O^{5} + 2H^{2}O$, kristallisiert in farblosen, geschmacklosen, bei 150° schmelzenden Nadeln, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und in Äther sind. Mit rauchender Salpetersäure liefert es sofort eine indigblaue Färbung, mit Ätzalkalien und mit Ammoniak eine intensiv gelb gefärbte Lösung. Das Sakuranetin enthält eine OH- und eine $O.CH^{3}$-Gruppe. In der Kalischmelze liefert es Phloroglucin, Essigsäure und Para-Oxybenzoesäure (Asahina).

Sambunigrin: $C^{14}H^{17}NO^{6}$, findet sich in den frischen Blättern von *Sambucus nigra*, aus denen es in ähnlicher Weise wie das Prulaurasin aus den Blättern von *Prunus laurocerasus* (s. S. 1983) dargestellt werden kann.

Das Sambunigrin bildet lange, seidenartige, bei 150 bis 152° schmelzende Nadeln von bitterem Geschmack, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Essigäther lösen. In Äther ist es unlöslich. Linksdrehend: $[\alpha]_D = -76{,}3°$. Durch Emulsin wird es in Traubenzucker und Benzaldehydcyanhydrin gespalten:



$$C^{14}H^{17}NO^{6} + H^{2}O = C^{6}H^{12}O^{6} + (C^{7}H^{6}O + HCN).$$

Durch Einwirkung von verdünntem Barytwasser (s. S. 1984) wird das Sambunigrin in Prulaurasin (s. S. 1913) verwandelt. Beim Eindampfen mit starker Salzsäure liefert es Rechts-Mandelsäure (s. S. 1187) — Bourquelot, Danjou, Hérissey.

Die Blätter von *Sambucus laciniata* und von *S. pyramidalis* enthalten ebenfalls ein Blausäure abspaltendes Glycosid, nicht dagegen die von *S. racemosa* und *S. Ebulus* (Danjou).

Saponarin: $C^{21}H^{24}O^{12} + 2H^{2}O$, welches sich verhältnismäßig reichlich in den Blättern von *Saponaria officinalis* findet, soll die Ursache sein, daß sich der Zellsaft der Epidermiszellen der Blätter vieler Phanerogamen durch Jod blau färbt. Zur Darstellung dieses Glycosids werden die getrockneten Blätter von *Saponaria officinalis* mit Wasser ausgekocht und das Filtrat

mit Essigsäure angesäuert. Der nach mehrwöchentlichem Stehen ausgeschiedene graue Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und durch wiederholtes Lösen in heißer Sodalösung von 1 Proz. und Ansäuern dieser Lösung mit Essigsäure gereinigt.

Das Saponarin bildet lufttrocken ein weißes, mikrokristallinisches Pulver, welches beim Trocknen im Vakuum eine gelbliche Farbe annimmt. Es ist schwer löslich in heißem Wasser und in Alkohol. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht, besonders in der Wärme, mit intensiv gelber Farbe gelöst. Säuert man diese Lösungen mit Essigsäure an, so scheidet sich zunächst kein Saponarin wieder aus, jedoch tritt auf Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung eine blaue oder violette Färbung auf. Beim Erwärmen verschwindet letztere Färbung, indessen kehrt sie beim Erkalten zurück. Auch auf Zusatz von Alkohol oder von viel Wasser verschwindet dieselbe. Die gelb gefärbte Lösung des Saponarins in reiner Schwefelsäure zeigt blaue Fluoreszenz. Bei 231 bis 232° zersetzt sich das Saponarin. Linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren wird es langsam in Traubenzucker, Vitexin (s. dort) und dunkelgelbes, sirupartiges Saponaretin: $C^{15}H^{14}O^{7}$, gespalten. In der Kalischmelze liefern das Saponaretin und das Vitexin Phloroglucin und Para-Oxybenzoesäure (G. Barger).

Scutellarin: $C^{21}H^{20}O^{12} + 2\frac{1}{2}H^{2}O$, findet sich in *Scutellaria altissima*, *Sc. alpina* und anderen Scutellariaarten, sowie in *Galeopsis Tetrahit* und *Teucrium Chamaedrys*. Zur Darstellung werden die Blätter und Blüten von *Scutellaria altissima* 10 Minuten lang mit der 10fachen Menge Wasser gekocht, hierauf wird das Filtrat mit 1 Proz. konzentrierter Salzsäure versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Der ausgeschiedene Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und aus siedendem Alkohol umkristallisiert.

Das Scutellarin bildet hellgelbe, mikroskopische Nädelchen, die bei 310° noch nicht schmelzen. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nur Eisessig löst es leichter. In Ammoniak und in Ätzalkalien löst sich das Scutellarin mit tiefgelber Farbe. Die alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv grüne Färbung, mit Bleiacetat einen roten Niederschlag. Durch Kochen mit Schwefelsäure von 30 bis 40 Proz. liefert das Scutellarin, neben anderen, nicht näher bekannten Stoffen, Scutellareïn: $C^{15}H^{10}O^{6}$. Letzteres ist eine gelbe, kristallinische, oberhalb 300° schmelzende Substanz, welche in Alkohol und Kalilauge mit gelber Farbe löslich ist. Die alkoholische Lösung liefert mit Eisenchlorid eine rotbraune, mit Barytwasser eine smaragdgrüne Färbung. Durch schmelzendes Kalihydrat wird das Scutellareïn in Para-Oxybenzoesäure und Phloroglucin zerlegt (Molisch, Goldschmiedt).

Außer Scutellarin enthält *Scutellaria altissima* Zimtsäure und Fumarsäure.

Als **Saponine** oder Saponinsubstanzen faßt man eine sehr große Zahl von ungefärbten, meist amorphen, glycosidischen Stoffen zusammen, welche im Pflanzenreiche sehr verbreitet vorkommen. Nach R. Kobert, der sich im Verein mit seinen Schülern seit 1891 besonders mit der chemischen und physiologischen Untersuchung der Saponine beschäftigte, erstreckt sich das Vorkommen derselben auf 60 Familien und mehr als 400 Arten der Mono- und Dicotyledonen, sowie auch auf einige Kryptogamen. Bisweilen kommen die Saponine in allen Organen der betreffenden Pflanze vor, bisweilen finden sie sich nur in einzelnen Teilen derselben, wie in den Zwiebeln, Knollen, Wurzeln, Rinden, Blättern, Früchten und Samen. Die Saponine zeigen in ihrem chemischen, physikalischen und physiologischen Verhalten qualitativ große Ähnlichkeit, während sie quantitativ gewisse Verschiedenheiten aufweisen.

In Wasser sind die Saponine, mit vereinzelten Ausnahmen, z. B. Yucca-saponin, leicht löslich zu stark schäumenden, kolloidalen, emulgierend wirkenden Flüssigkeiten. Auf der emulgierenden Eigenschaft der Saponine beruht die Anwendung saponinhaltiger Drogen zum Waschen, sowie die Fähigkeit derselben kristallisierbare Substanzen an deren Auskristallisation und fein verteilte Stoffe am Absetzen zu hindern. Die wässerigen Saponinlösungen sind nur schwierig dialysierbar; durch Ammoniumsulfat und durch andere leicht lösliche Salze lassen sich die Saponine, ähnlich wie die Seifen und wie gewisse Eiweißstoffe, aussalzen. Von Tierkohle und von Schwefelblei werden die Saponine aus ihren Lösungen durch Adsorption in großer Menge ausgeschieden, jedoch werden dieselben durch Auskochen mit Alkohol wieder in Lösung gebracht. Im gepulverten Zustande reizen die Saponine zum Niesen. Sie zeigen einen nachhaltig kratzenden Geschmack. Die meisten Saponine besitzen toxische Eigenschaften, besonders sind sie für Fische spezifische Gifte. Sie besitzen ferner die Fähigkeit die roten Blutkörperchen zu lösen: Hämolyse, indem sie das Stroma derselben zerstören und durch Entziehung des Lecithins und Cholesterins, mit welchen die Saponine Verbindungen eingehen, sie zur Lösung bringen. Die technisch als schaumerzeugende Mittel für Limonaden usw. verwendeten Saponine des Holzes und der Rinde von *Guajacum officinale* und aus *Bulnesia Sarmienti* zeigen jedoch kaum diese hämolytische Wirkung.

Bringt man die Saponine in verdünnt alkoholischer Lösung mit Cholesterin oder Phytosterin zusammen, so verlieren dieselben ihre giftige hämolytische Wirkung, indem ungiftige Additionsprodukte: Saponincholesteride[1]), gebildet werden: Entgiftung. Diese Verbindungen tragen jedoch zum Teil so labilen Charakter, daß sie schon durch Behandlung mit Äther wieder zerlegt und die giftigen Saponine wieder zurückgebildet werden. Auch durch Überführung in die Baryumverbindung oder in ein Acetylderivat werden die Saponine entgiftet, jedoch können sie aus diesen Verbindungen nicht unverändert wieder regeneriert werden.

In heißem verdünnten Alkohol und in Methylalkohol sind die Saponine ziemlich leicht löslich. Von absolutem Alkohol und von Aceton werden sie nur wenig, von Äther und Petroleumäther gar nicht gelöst. Verhältnismäßig leicht lösen sich die Saponine in Benzophenol, weniger leicht in Isobutyl- und Amylalkohol. Die Saponinlösungen sind zum Teil optisch aktiv, zum Teil optisch inaktiv.

Die chemische Kenntnis der Saponine und ihrer Spaltungsprodukte ist zurzeit noch eine sehr lückenhafte, da die amorphe Beschaffenheit dieser Verbindungen die Reindarstellung und nähere Charakterisierung derselben sehr erschwert.

Ob die in ihrem Verhalten einander sehr ähnlichen Saponine Glieder einer homologen Reihe bilden, muß zurzeit noch dahingestellt bleiben. Der Flückigerschen Formel $C^nH^{2n-10}O^{18}$ würden sich vorläufig nur wenige Saponine einreihen lassen, z. B. das Chamälirin: $C^{36}H^{62}O^{18}$, der Wurzel von *Chamaelirum luteum*, einer nordamerikanischen Colchicacee (Greene, Kruskal), das Smilacin: $C^{40}H^{70}O^{18}$ (v. Schulz), die Quillajasäure: $C^{33}H^{56}O^{18}$, wogegen sich nach R. Kobert durch die Formel $C^nH^{2n-8}O^{10}$ eine ganze Reihe von Saponinsubstanzen ausdrücken läßt; z. B. $C^{16}H^{24}O^{10}$: Saponin aus *Aesculus Hippocastanum* (Weyl); $C^{17}H^{26}O^{10}$: Senegin, Quillaja-Sapotoxin, Struthiin, Githagin (s. unten), Sapindus-Sapotoxin der Früchte

[1]) Auch andere nicht direkt zu den Saponinen zählende Stoffe, wie Digitonin, Cyclamin und Solanin, liefern Cholesteride, die jedoch gegen Äther beständig sind.

von *Sapindus Saponaria* (Kruskal); $C^{18}H^{28}O^{10}$: Assamin der Samen von *Thea chinensis var. assamica* (Boorsma); $C^{19}H^{30}O^{10}$: Quillaja-Saponin, Polygalasäure, Herniaria-Saponin (s. unten); $C^{20}H^{32}O^{10}$: Cyclamin (?) (s. S. 1956), Sarsaparill-Saponin (s. S. 2004); $C^{22}H^{36}O^{10}$: Sarsasaponin (s. S. 2003); $C^{26}H^{44}O^{10}$: Smilacin (s. S. 2003), u. a. Sollten sich die vorstehenden Formeln als richtig erweisen, so sind dieselben sämtlich noch mit dem Index *n* zu versehen, da die Molekulargröße der Saponine eine viel größere ist, als es durch jene Formeln zum Ausdruck gelangt.

Die Saponine tragen zum Teil schwach sauren Charakter: Saponinsäuren, zum Teil sind sie chemisch-indifferenter Natur: Sapotoxine; die ersteren werden durch neutrales Bleiacetat gefällt und durch Ammoniumsulfat leicht ausgesalzen, die letzteren erst durch Basisch-Bleiacetat, zum Teil sogar erst durch Barytwasser abgeschieden. Saponinsäuren und Sapotoxine kommen häufig gleichzeitig in den betreffenden Pflanzen vor, so daß es den Anschein gewinnt, als ob dieselben zueinander in Beziehung stünden.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Saponine mit gelber, allmählich in Rot, bisweilen auch in Blauviolett und Blaugrün übergehender Farbe. Froehdesches Reagens und Selenschwefelsäure (s. S. 1705) rufen bisweilen eine Violettfärbung hervor. Zur Erkennung der Saponine dient weiter das starke Schäumen der Lösung und die hämolytische Wirkung derselben. Fügt man die Lösung eines Saponins in 0,9 proz. Kochsalzlösung zu einer Mischung von 1 ccm defibriniertem Blut und 100 ccm 0,9 proz. Kochsalzlösung (etwa 1 ccm), so lösen sich die roten Blutkörperchen allmählich auf und wird die Mischung infolgedessen klar und lackfarben (s. auch S. 2000).

Bei der Hydrolyse mit verdünnten Säuren, die sich häufig nur langsam vollzieht, liefern die Saponine meist amorphe, in angesäuertem Wasser unlösliche, als Sapogenine bezeichnete Verbindungen, sowie Glycose, Galactose und Pentosen. Die Sapogenine, von denen einige kristallisierbar sind, sind noch schwieriger im reinen Zustande zu erhalten als die Saponine, da ihre Zusammensetzung abhängig ist von den Versuchsbedingungen, unter denen die Hydrolyse zur Ausführung gelangt.

Eine nach ihrem Vorkommen als Saponin, Githagin, Monninin, Monesin, Polygalin, Quillajin, Senegin, Struthiin bezeichnete Saponinsubstanz findet sich in vielen Pflanzen, namentlich in den Sileneen, vor. Sie ist z. B. enthalten in der gewöhnlichen Seifenwurzel, der Wurzel von *Saponaria officinalis* (4 bis 5 Proz.)[1]), der levantinischen Seifenwurzel, der Wurzel von *Gypsophila Struthium* (14 Proz.)[1]), sowie in den Wurzeln mehrerer Dianthus-, Lychnis- und Silenearten. Sie kommt ferner vor in der Wurzel von *Polygala Senega* und von *Monnina polystachia*, in der Rinde von *Quillaja Saponaria* (8,8 Proz.)[1]) und von *Chrysophyllum glycyphleum* (Monesiarinde), in dem Samen der Kornrade, *Agrostemma Githago* (6,5 Proz.)[1]), in den Früchten von *Sapindus Saponaria*, in den Wurzeln der Smilaxarten und wahrscheinlich noch in vielen anderen Pflanzen (z. B. *Anagallis arvensis*, *Arnica montana*, *Arum maculatum*, *Polypodium vulgare* usw.). Ob diese einander sehr ähnlichen Saponine verschiedenen Ursprungs identisch sind oder sich in gewisser Beziehung voneinander unterscheiden, ist zweifelhaft. Im nachstehenden sollen nur einige der eingehender untersuchten Saponine, differenziert nach ihrem Ursprung, beschrieben werden.

1. **Saponin aus Seifenwurzel** ist das am längsten bekannte Saponin; es wurde 1807 von Schrader in *Saponaria officinalis* entdeckt. Zur Dar-

---

[1]) Nach J. Christophsohn.

stellung desselben kocht man die zerkleinerte Seifenwurzel mit Alkohol von 90 bis 91 Proz. aus, sammelt den aus den heiß filtrierten Auszügen nach 24 Stunden abgeschiedenen Niederschlag, wäscht ihn mit Äther und trocknet ihn. Eine weitere Reinigung des auf diese Weise gewonnenen Saponins kann derartig bewirkt werden, daß man dasselbe in wenig Wasser löst, es mit Ätzbaryt fällt und den Niederschlag nach dem Auswaschen desselben mit Barytwasser durch CO^2 zerlegt. Aus der auf diese Weise erhaltenen wässerigen Saponinlösung wird das Saponin, nach vorhergegangenem Eindampfen, durch Alkohol und Äther gefällt. Dieses Saponin bildet ein weißes Pulver, welches sich leicht in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Äther löst. Dem Saponin aus levantinischer Seifenwurzel, *Gypsophila Struthium*, kommt nach Rochleder die Formel $C^{32}H^{54}O^{18}$, nach Kruskal $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ zu. Ob dieses Saponin (Struthiin, levantinisches Sapotoxin) mit dem Saponin der Wurzel von *Saponaria officinalis* identisch ist, ist zweifelhaft. Dem Saponin der Wurzel von *Saponaria rubra*, dem Saporubin, kommt nach v. Schulz die Formel $C^{18}H^{28}O^{10}$ zu.

2. **Quillaja-Saponin, Quillajin:** $C^{19}H^{30}O^{10}$ (nach Stütz). Zur Darstellung des Saponins aus Quillajarinde wird letztere dreimal je 5 Stunden lang mit Wasser ausgekocht, die Auszüge werden zur Extraktkonsistenz eingedampft und durch Austrocknen auf Porzellanplatten und Zerreiben in Pulverform gebracht. Das pulverige Extrakt ist hierauf wiederholt mit Alkohol von 80 Proz. am Rückflußkühler auszukochen und das beim Erkalten ausgeschiedene Rohsaponin aus siedendem Alkohol von 90 Proz. umzukristallisieren. Letztere Operation ist so oft zu wiederholen, bis das Saponin rein weiß erscheint. In letzterer Gestalt enthält es jedoch immer noch 2,4 Proz. Asche.

Das Quillaja-Saponin bildet ein weißes, amorphes, neutral reagierendes, geruchloses, im reinen Zustande geschmackloses Pulver, dessen Staub nicht zum Niesen reizt. Im reinen Zustande ist das Saponin nicht giftig. Das unreine (Quillajasäure, s. unten, enthaltende) Saponin ist giftig, besitzt stark und anhaltend kratzenden Geschmack und reizt als Staub zum Niesen. In Wasser ist das Saponin leicht löslich. Kalter, starker Alkohol löst nur wenig davon auf; reichlicher wird es von kochendem Alkohol, gar nicht dagegen von Äther gelöst. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln noch in einer Verdünnung von 1 : 1000 wie Seifenwasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst es anfänglich mit rotgelber, allmählich in Rot und endlich in Blaugrün übergehender Farbe. Durch Bleizucker und durch Bleiessig wird es gefällt. Baryumhydroxyd erzeugt in konzentrierter Lösung einen Niederschlag, nach Stütz $2C^{19}H^{30}O^{10} + Ba(OH)^2$, welcher sich in Wasser, nicht aber in Barytwasser löst. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird es allmählich in Glycose (?) und in Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, gespalten. Bei Anwendung von Salzsäure findet nur eine unvollständige Spaltung statt; infolgedessen treten gelatinöse Zwischenprodukte (Saponetin) auf.

Das Quillaja-Sapogenin: $C^{14}H^{22}O^2$, Sapogenol, bildet farblose, glänzende, bei 256 bis 258° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther sind. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es viel Essigsäure, wenig Buttersäure und eine mit dem Sapogenin isomere, kristallisierbare, bei 128° schmelzende Verbindung.

Durch zweistündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid lassen sich in dem Quillaja-Saponin 5 Atome Wasserstoff durch Acetyl ersetzen: $C^{19}H^{25}(C^2H^3O)^5O^{10}$. Durch Einwirkung von Barytwasser läßt sich aus letzterer Verbindung (Überführung in das Baryumsalz, s. oben) reines, d. h. physiologisch unwirksames Saponin erhalten.

Quillajasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, nennt Kobert die physiologisch wirksame giftige Modifikation des Quillaja-Saponins, welche sich durch starken und anhaltend kratzenden Geschmack auszeichnet. Zur Darstellung der Quillajasäure werden die genügend konzentrierten und nach dem Absetzen filtrierten wässerigen Auskochungen der Quillajarinde mit neutralem Bleiacetat im Überschuß versetzt, der Niederschlag (Q) wird gesammelt und mit Bleiacetat enthaltendem Wasser so lange ausgewaschen, bis im Filtrat durch ammoniakalische Bleiessiglösung keine Fällung mehr bewirkt wird. Hierauf wird der Niederschlag noch mit Alkohol ausgewaschen, alsdann mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat durch H^2S vollständig entbleit. Nach abermaligem Filtrieren, nötigenfalls nach Zusatz von etwas Alkohol, dampft man die Flüssigkeit fast zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit siedendem, absolutem Alkohol auf und versetzt das Filtrat vor dem Erkalten mit der 5fachen Menge Chloroform. Nach abermaligem Filtrieren scheidet man die Quillajasäure durch Zusatz von Äther im Überschuß ab und trocknet den flockigen Niederschlag im Vakuum über Schwefelsäure.

Die Quillajasäure ist eine farblose, amorphe Masse, welche feuchtes Lackmuspapier schwach rötet. Der Staub derselben reizt zum Niesen. In Wasser ist sie leicht löslich, auch von Alkohol wird sie gelöst, nicht dagegen von Äther. Die alkoholische Lösung läßt sich mit dem 5fachen Volum Chloroform mischen, ohne daß Trübung eintritt. Konzentrierte Schwefelsäure färbt die Quillajasäure dunkelrot. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird sie gespalten in Galactose, einen rechtsdrehenden, nicht gärungsfähigen Zucker (Pentose?) und einen dem Sapogenin ähnlichen Stoff (P. Hoffmann).

Aus dem Filtrat von obigem Bleiacetatniederschlag (*Q*) kann durch Bleiessig, nach längerem Stehen, eine weitere, sehr giftige Verbindung, das **Quillaja-Sapotoxin:** $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$ (nach Kruskal), gefällt werden. Über letzteres ist chemisch jedoch bisher nur wenig bekannt. Das aus diesem Bleiniederschlag entsprechend der Quillajasäure dargestellte Sapotoxin bildet ein weißes, amorphes, brennend und kratzend schmeckendes Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Es löst sich leicht in Wasser, schwer in absolutem Alkohol, gar nicht in Äther. In verdünntem Alkohol löst es sich in der Wärme reichlich auf, ebenso in einem Gemisch von 1 Tl. absolutem Alkohol und 4 Tln. Chloroform. Diese Lösungen reagieren neutral. Die wässerige Sapotoxinlösung schäumt stark. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Sapotoxin allmählich mit gelbroter Farbe.

J. Brandl gelang es, aus Quillajasäure und aus Quillaja-Sapotoxin dasselbe Sapogenin: $C^{33}H^{52}O^{10}$, und zwar im kristallisierten Zustande, zu isolieren. Das Rohsapogenin wurde zu diesem Zweck mit Essigäther ausgekocht, die Lösung von Essigäther durch Destillation befreit und der Rückstand aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Weiße, mikroskopische Nadeln.

3. **Saponine der Senegawurzel.** Aus der Wurzel von *Polygala Senega* sind von Atlass, entsprechend der Quillajasäure und dem Sapotoxin, zwei Stoffe isoliert worden, die Polygalasäure: $C^{19}H^{30}O^{10}$, und das Senegin: $C^{17}H^{26}O^{10}$ (nach Kruskal), $C^{32}H^{52}O^{17}$ (nach Funaro), welche in ihrem Verhalten mit ersteren Verbindungen große Ähnlichkeit zeigen.

4. **Saponin der Kornrade, Githagin, Agrostemma-Sapotoxin:** $C^{17}H^{26}O^{10} + H^2O$, ähnelt in der Darstellung dem Quillaja-Sapotoxin. Das Agrostemma-Sapotoxin bildet ein hellgelbes, in Wasser lösliches Pulver. Die Lösung desselben wird durch Bleiacetat nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und durch Barytwasser. Reine Schwefelsäure löst es mit gelber, all-

mählich in Purpurrot übergehender Farbe. Durch ³/₄stündiges Kochen mit Schwefelsäure von 4 Proz. wird es in ein kristallisierbares Sapogenin: $C^{35}H^{54}O^{10}$ (s. oben), Traubenzucker, Galactose und anscheinend Arabinose gespalten. Außer dem Sapogenin scheint bei der Hydrolyse noch ein zweites, in Essigäther unlösliches, sapogeninartiges Spaltungsprodukt gebildet zu werden (J. Brandl).

Agrostemmasäure ist ein der Quillajasäure entsprechendes, durch Bleiacetat fällbares Saponin der Kornrade. Dieselbe ist amorph und liefert die gleichen Spaltungsprodukte wie das Agrostemma-Saponin (J. Brandl).

Um durch das Vorhandensein dieses Saponins (Githagins) die Kornrade im Mehl nachzuweisen, erhitzt man 500 g Mehl mit 1 Liter Alkohol von 85 Proz., filtriert heiß, konzentriert den Auszug auf ein kleines Volum und scheidet daraus das Saponin durch absoluten Alkohol und etwas Äther ab. Der Niederschlag wird alsdann nach 12 bis 24stündigem Stehen gesammelt, zur Koagulation beigemengter Eiweißstoffe bei 100° getrocknet, hierauf in wenig kaltem Wasser gelöst und aus der filtrierten Lösung das Saponin abermals durch absoluten Alkohol und Äther gefällt. Das abgeschiedene Saponin kennzeichnet sich durch seinen scharfen und kratzenden Geschmack, das Schäumen seiner wässerigen Lösung, durch das Verhalten gegen Schwefelsäure, durch die hämolytische Wirkung (s. S. 1995) und vielleicht auch durch seine reduzierende Wirkung auf Silber- und Fehlingsche Kupferlösung, auf letztere besonders nach dem vorherigen Kochen mit Salzsäure (Petermann).

Zum Nachweis von Kornrade usw. im Mehl kann nach Vogl auch das Verhalten desselben gegen eine Mischung von verdünntem Alkohol (von 70 Proz.) mit 5 Proz. Salzsäure dienen. Zu diesem Zweck erwärmt man 10 g des zu prüfenden Mehles mit 30 bis 40 ccm obiger Mischung in einem Reagenzglas und beobachtet die Färbung, welche nach einigem Stehen das sich zu Boden setzende Mehl und die über demselben stehende Flüssigkeit zeigen. Reines Weizen- oder Roggenmehl bleibt bei dieser Behandlung völlig weiß, ebenso erscheint die Flüssigkeit gänzlich farblos, nur bei gröberen Mehlsorten nimmt letztere einen Stich ins Gelbliche an. Gersten- und Hafermehl geben eine strohgelbe, Erbsenmehl eine gesättigt-gelbe Flüssigkeit; Kornrademehl und das Mehl des Taumellolchs (Samen von *Lolium temulentum*) färben dieselbe gesättigt orangegelb, Wicken- und Bohnenmehl schön purpurrot, Mutterkorn blutrot und Rhinanthin (s. S. 1986) grün. Die Anwendung von Vergleichsobjekten ist bei der Voglschen Probe zu empfehlen.

Bei der mikroskopischen Prüfung würde sich die Anwesenheit der Kornrade im Mehl auch durch die eigentümliche Struktur der Samenschale zu erkennen geben.

5. **Assamin** ist das neutrale Saponin der Assamteesamen, von *Thea chinesis var. assamica.* Dasselbe ist ein gelblichweißes, amorphes Pulver, welches leicht löslich in Wasser, unlöslich in kaltem absolutem Alkohol und in Äther ist. Optisch inaktiv. Reine Schwefelsäure löst es mit gelber, allmählich in Rot und Violettrot übergehender Farbe. Bei der Spaltung mit Schwefelsäure von 3 Proz. auf dem Wasserbade liefert das Assamin ein amorphes Sapogenin, Galactose und eine Pentose. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure wird aus diesem Sapogenin von neuem Galactose und eine Fettsäure abgespalten. Das Assamin wirkt stark hämolytisch (Halberkann).

6. **Guajaksaponine.** In der Rinde und in dem Holze von *Guajacum officinale* finden sich zwei Saponine, die durch Bleiacetat fällbare Guajaksaponinsäure: $C^{21}H^{34}O^{10}$, und das durch Bleiessig fällbare Guajaksaponin: $C^{22}H^{36}O^{10}$. Die Saponine der Rinde und des Holzes sind identisch und zeich-

nen sich durch sehr geringe hämolytische Eigenschaften und infolgedessen auch durch sehr geringe Giftigkeit aus. Die in den Blättern von *Guajacum officinale* enthaltenen Saponine sind verschieden von denen, welche in der Rinde und in dem Holz vorkommen. Die Wurzel und die Zweige enthalten dagegen dieselben Saponine wie die Rinde und das Holz. Die Guajacsaponine bilden weiße, amorphe Pulver, von denen sich das neutrale Guajacsaponin 80 mal leichter in Wasser und 2 mal leichter in kaltem absolutem Alkohol löst als die Guajacsaponinsäure (Frieboes).

7. **Verbascumsaponin:** $(C^{17}H^{26}O^{10})^4$, findet sich zu 6,3 Proz. in den Früchten von *Verbascum sinnatum*. Dasselbe wird aus dem alkoholischen Auszug durch fraktionierte Fällung mit Äther gewonnen. Es bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches sich leichter in Wasser und in absolutem Alkohol löst, als die meisten Saponine. Seine Lösung wird weder durch Bleiessig, noch durch Barytwasser gefällt. Optisch inaktiv. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in ein kristallisierbares Sapogenin: $(C^5H^8O)^n$, und Traubenzucker gespalten (L. Rosenthaler).

8. **Sapindussaponin.** Aus den Früchten von *Sapindus Rarak* isolierte O. May ein Saponin: $C^{24}H^{42}O^{15}$, welches durch Bleiessig und durch Barytwasser nur unvollkommen gefällt wird. Dasselbe wurde durch längeres Erwärmen der alkoholischen Lösung des Rohsaponins mit Bleihydroxyd und fraktioniertes Fällen der filtrierten Lösung mit Äther gewonnen. Amorphes, weißes Pulver, bei der Hydrolyse ein amorphes Sapogenin: $C^{12}H^{18}O^3$, sowie eine Hexose und Pentose liefernd. Ein ähnliches Saponin scheint auch in den Früchten von *Sapindus saponaria* und von *S. Mukorossi* enthalten zu sein.

9. **Ägicerassaponin:** $C^{22}H^{30}O^4(OH)^6$, der Samen und der Rinde (1 Proz.) von *Aegiceras majus* wird von Bleiacetat nicht, von Barytwasser unvollständig, von Bleiessig vollständig gefällt. Wird durch wiederholtes Lösen in absolutem Alkohol und fraktioniertes Fällen dieser Lösung mit Äther als weißes, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver erhalten, welches bei der Hydrolyse ein amorphes Sapogenin, Galactose und eine Pentose liefert (H. Weiß).

Das **Polysciassaponin** der Blätter von *Polyscias nodosa* liefert bei der hydrolytischen Spaltung Traubenzucker und *l*-Arabinose (van der Haar). Das **Panaxsaponin:** $C^{24}H^{34}O^4(OH)^6$, des Rhizoms von *Panax repens* ist durch Bleiacetat, Bleiessig und Barytwasser fällbar (Wentrup).

Nachweis des Saponins in Brauselimonaden usw. 500 ccm oder mehr des zu prüfenden Getränks werden nötigenfalls mit Magnesiumcarbonat neutralisiert und auf 100 ccm eingedampft; alsdann wird diese Flüssigkeit mit 20 g Ammoniumsulfat und 4 ccm verflüssigtem Phenol kräftig geschüttelt. Nach Abtrennung der wässerigen Schicht mit Hilfe eines Scheidetrichters wird die das Saponin enthaltende Phenolschicht mit 50 ccm Wasser, 100 ccm Äther und nötigenfalls 4 ccm Alkohol (zur Verminderung der Emulsionsbildung) geschüttelt. Nach Trennung der Schichten, die durch gelindes Erwärmen des Scheidetrichterinhalts beschleunigt werden kann, wird die wässerige Schicht abgelassen, eingedunstet und der Rückstand im Exsiccator ausgetrocknet. Die trockene Masse ist alsdann noch zur weiteren Reinigung 1 bis 2 mal mit je 10 ccm Aceton zu übergießen, danach je 24 Stunden stehen zu lassen, dann das Aceton, welches kein Saponin aufnimmt, abzugießen und das ungelöste schließlich auf Saponin zu prüfen.

Dextrin enthaltende Flüssigkeiten sind nach der Neutralisation mit Magnesiumcarbonat auf 20 ccm einzudampfen und sofort mit 150 ccm Alkohol von 96 Proz. zu versetzen. Nach dem Absetzen wird die Mischung auf dem

Wasserbade zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und das Filtrat, nach Zusatz von Wasser, von Alkohol befreit. Der Rückstand wird schließlich mit Wasser zu 100 ccm verdünnt und diese Lösung, wie oben angegeben, behandelt.

Brauselimonadenpulver, Gummicrème und ähnliche Saponinpräparate werden zu 100 ccm in Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht, nach dem Erkalten filtriert und, wie oben angegeben, untersucht (K. Brunner, J. Rühle).

Zum Nachweis des Saponins wird der durch Aceton gereinigte Rückstand in warmem Wasser gelöst: beim Schütteln stark schäumende Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit wird hierauf in 4 Tle. geteilt, davon ein Teil auf einem Uhrglase verdampft und der Rückstand mit reiner Schwefelsäure geprüft (s. S. 1995). Teil 2 dient nach dem Eindampfen zur hämolytischen Prüfung (s. S. 1995). Teil 3 wird mit gewöhnlichem Wasser verdünnt und in dieselbe ein kleines, lebendes Fischchen eingesetzt: Betäubung nach 12 bis 24 Stunden und schließlich Tod.

Hat sich Teil 2 als hämolytisch erwiesen, so ist mit Teil 4 noch eine Gegenprobe in der Weise auszuführen, daß man die Lösung des Verdunstungsrückstandes in Kochsalzlösung von 0,9 Proz. mit einer ätherischen Cholesterinlösung schüttelt (auf 20 Tle. Saponin etwa 1 Tl. Cholesterin) und das Gemisch dann einige Stunden auf 36⁰ erwärmt. Die hierdurch entgiftete, von Äther befreite Lösung darf jetzt nicht mehr hämolytisch wirken.

Die aus Guajakholz und Guajakrinde technisch hergestellten Saponine und Saponinpräparate zeigen nur eine sehr geringe Giftigkeit und entsprechend geringe hämolytische Wirkung. Sie liefern jedoch eine stark schäumende wässerige Lösung und zeigen mit Schwefelsäure die Saponinreaktion.

Ein den Saponinen ähnliches Glycosid, Herniaria-Saponin: $C^{19}H^{30}O^{10}$ (v. Schulz), ist neben Methylumbelliferon: $C^9H^5(CH^3)O^3$, in dem Kraut von *Herniaria glabra* und *H. hirsuta* enthalten. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das mit Alkohol von 85 Proz. bereitete Extrakt mit Wasser zum Sirup angerührt und dieser mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Äthers verbleibende Rückstand wird dann aus heißem Wasser, unter Anwendung von Tierkohle, umkristallisiert. Das hierdurch gewonnene Methylumbelliferon (Herniarin) bildet schwach cumarinartig riechende, bei 117 bis 118⁰ schmelzende, farblose Kristalle (Barth, Herzig).

Aus dem mit Ather ausgeschüttelten Extrakt läßt sich durch Fällung mit Alkohol das saponinartige Glycosid abscheiden und durch wiederholtes Auflösen in Wasser und erneutes Fällen mit Alkohol annähernd reinigen. Das hierdurch resultierende grauweiße, stark niesenerregende Pulver soll durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure auf 150⁰ in Glycose(?) und eine in Wasser unlösliche Verbindung, die aus Eisessig in farblosen, bei 290⁰ schmelzenden Nadeln kristallisiert, Oxysapogenin: $C^{14}H^{22}O^3$, gespalten werden.

Zu den Saponinen scheinen auch das Sapotin: $C^{29}H^{52}O^{20}$, nach G. Michand, der Samenkerne von *Achras Sapota*, das Yucca-Saponin: $C^{24}H^{40}O^{10}$, der *Yucca filamentosa* (A. Meyer), die Cereïnsäure aus *Cereus gummosus* (s. S. 1840), sowie das Melanthin (s. dort) zu gehören. Das Sapotin bildet ein weißes, kristallinisches, in Wasser und in heißem Alkohol lösliches Pulver, dessen Staub zum Niesen reizt. Bei der Hydrolyse soll dasselbe in Glycose und unlösliches Sapotiretin: $C^{17}H^{32}O^{16}$, zerfallen.

Scillain findet sich nach v. Jarmersted, neben anderen Stoffen, in der Zwiebel von *Scilla maritima* s. *Urginea Scilla*. Zur Darstellung desselben digeriert man die zerkleinerten, getrockneten Meerzwiebeln 1 bis 2 Tage mit

Wasser, fällt den filtrierten Auszug mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch H^2S und versetzt es nach dem Eindampfen mit Tanninlösung. Der hierdurch entstandene Niederschlag wird hierauf in Alkohol gelöst, die Lösung mit Zinkoxyd zur Trockne verdampft, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgekocht und die Lösung abermals verdunstet. Das Scillain bildet ein gelbliches, amorphes, bitter schmeckendes Pulver, welches schwer löslich in Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol ist. Konzentrierte Salzsäure löst es mit roter Farbe. Durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird es in Glycose und ein in Äther lösliches Harz gespalten. Das Scillain wirkt ähnlich wie Digitalis.

Das Scillain ist vorläufig, ebenso wenig wie die von Merck als Scillipikrin, Scillitoxin und Scillin bezeichneten Scillabestandteile, als ein chemisches Individuum, sondern als ein Gemenge mehrerer Substanzen zu betrachten. Das Scillipikrin ist ein gelblichweißes, amorphes, bitter schmeckendes, in Wasser leicht lösliches hygroskopisches Pulver. Das Scillitoxin bildet ein amorphes, zimtbraunes Pulver, welches in Wasser und in Äther unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es rot, konzentrierte Salpetersäure blaßrot. Das Scillin ist eine hellgelbe, kristallinische Masse, die schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Alkohol und siedendem Äther ist. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es rotbraun, konzentrierte Salpetersäure in der Kälte gelb und beim Erwärmen dunkelgrün.

Über das Sinistrin: $C^6H^{10}O^5$, welches sich in der *Scilla maritima* in beträchtlicher Menge findet, s. S. 944.

Serotin: $C^{21}H^{20}O^{12} + 3H^2O$, ist neben Amygdonitrilglycosid (s. S. 1940), Prunol: $C^{31}H^{50}O^3 + H^2O$, einem in farblosen, bei 276° schmelzenden Phenolalkohol, und anderen Stoffen in den Blättern von *Prunus serotina* enthalten. Goldgelbe, bei 245° schmelzende Blättchen, die leicht löslich in siedendem Wasser und heißem Alkohol sind. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Serotin Quercetin: $C^{15}H^{10}O^7$ (Power, Moore).

Shikimipikrin: $C^7H^{10}O^3$ oder $C^{10}H^{14}O^4$, ist nach Eykman in den Früchten von *Illicium religiosum* enthalten. Es bildet große, durchsichtige, bei 200° schmelzende Kristalle von stark bitterem Geschmack, die leicht in Wasser löslich sind. Außer dem Shikimipikrin enthalten diese Früchte ein bei 170° siedendes Terpen (Shikimen), Eugenol, Safrol, Protocatechusäure, Shikiminsäure (s. S. 1206) und Shikimin.

Shikimin (s. S. 1931) nennt Eykman den giftigen Bestandteil des falschen Sternanis, der Früchte von *Illicium religiosum*. Dasselbe soll sternförmig gruppierte, farblose Nadeln bilden, die bei etwa 175° schmelzen. Das Shikimin löst sich wenig in kaltem, leichter in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. In Petroleumäther ist es unlöslich. Die chemische Natur des Shikimins ist nicht näher bekannt.

Sinalbin: $C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + 5H^2O$, ist in den Samen des weißen Senfs enthalten (Will, Laubenheimer, v. Babo, Hirschbrunn, J. Gadamer). Zur Darstellung des Sinalbins wird gepulverter, weißer Senfsamen mit Petroleumbenzin zunächst entfettet und dann, nach dem Trocknen, mit absolutem Alkohol kalt extrahiert, bis der Alkohol nur noch gelb gefärbt erscheint. Hierauf wird das Pulver mit dem doppelten Gewichte Alkohol von 85 bis 90 Proz. mehrmals ausgekocht und jedesmal scharf ausgepreßt. Diese Auszüge werden alsdann durch Abdestillieren auf etwa die Hälfte des Volums eingedampft, hierauf filtriert und zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen feinen Nadeln werden in heißem Wasser gelöst, die Lösung

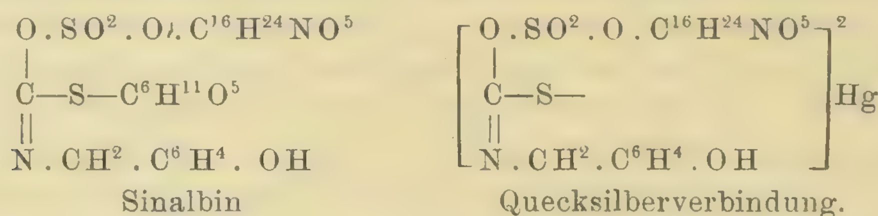
mit Tierkohle entfärbt und in heißen Alkohol hineinfiltriert. Ausbeute 2,5 Proz. (J. Gadamer).

Das Sinalbin bildet kleine, glänzende, schwach gelbliche Nadeln, welche leicht in Wasser, sehr schwer in kaltem, leicht in kochendem (1 : 3,3) Alkohol von 85 Proz. löslich sind. In absolutem Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff ist es nicht löslich. Linksdrehend. Das Sinalbin schmilzt lufttrocken bei 83 bis 84°. Durch die geringste Spur eines Alkalis wird es intensiv gelb, durch Salpetersäure vorübergehend rot gefärbt. Beim Kochen mit Natronlauge liefert es Natriumsulfat und Rhodannatrium. In wässeriger Lösung zerfällt es durch Myrosin in Glycose, saures schwefelsaures Sinapin: $C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4$ (s. S. 1698), und Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$:



$$C^{30}H^{42}N^2S^2O^{15} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{16}H^{24}NO^5.HSO^4 + C^7H^7O.NCS.$$

Die gleiche Umwandlung erleidet das Sinalbin, wenn man den weißen Senfsamen mit Wasser anrührt. Silberlösung erzeugt in Sinalbinlösung nach einiger Zeit einen aus den Silberverbindungen des Sinapins und Sinalbinsenföles bestehenden Niederschlag. Quecksilberchlorid ruft nach einiger Zeit einen weißen, kristallinischen Niederschlag hervor, welcher aus einem Gemenge von Sinapinquecksilberchlorid: $C^{16}H^{24}NO^5.Cl + HgCl^2$, und einer Verbindung von Sinapinquecksilbersulfat und Sinalbinsenföl besteht. Quecksilberoxydsulfat erzeugt, unter Abspaltung von Traubenzucker, allmählich einen blaßgelben, kristallinischen Niederschlag: $[C^{24}H^{31}N^2S^2O^{10}]^2Hg$, welcher noch die Elemente des Sinalbinsenföles, des Sinapins und der Schwefelsäure enthält (s. unten). Chlorbaryum bewirkt in Sinalbinlösung keine Abscheidung; erst nach etwa 12stündigem Kochen scheidet sich Baryumsulfat aus unter gleichzeitiger Bildung von Sinapinchlorid und Para-Oxyphenylessigsäure. Die Konstitution des Sinalbins ist der des Sinigrins (s. S. 1976) ähnlich (J. Gadamer):



Sinalbin Quecksilberverbindung.

Das Sinalbinsenföl: $C^7H^7O.NCS$, Para-Oxybenzylsenföl (H. Salkowski): $C^6H^4\begin{cases}OH\\CH^2.NCS\ 1,\ 4)\end{cases}$, wird dem bei der Spaltung des Sinalbins durch Myrosin entstehenden Niederschlag durch Alkohol entzogen. Es bildet ein gelbes, scharf schmeckendes, blasenziehendes Öl, welches sich beim Erhitzen zersetzt. In Wasser ist es fast unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Äther. Nach dem Erwärmen mit Natronlauge oder mit Ammoniak liefert es mit Eisenchlorid die Rhodanreaktion.

Skimmin: $C^{15}H^{16}O^8$, ist in dem Holz und der Rinde von *Skimmia japonica* enthalten. Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extrakt mit wenig Wasser erwärmt, die wässerige Lösung zur Kristallisation beiseite gestellt und werden die allmählich ausgeschiedenen kristallinischen Massen durch Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol, unter Anwendung von Tierkohle, gereinigt. Das Skimmin bildet weiße, bei 210° schmelzende Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol sind. Die alkalische Lösung zeigt blaue Fluoreszenz. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Zucker und Skimmetin: $C^9H^6O^3$ (Umbelliferon?):



$$C^{15}H^{16}O^8 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^9H^6O^3.$$

Aus den Blättern von *Skimmia japonica* ist von Honda eine schwache, als **Skimmianin:** $C^{32}H^{29}N^{3}O^{9}$, bezeichnete Base isoliert worden. Zur Darstellung dieser Base wird das alkoholische Extrakt mit heißem Wasser ausgezogen und die filtrierte Lösung dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms erhaltene Rückstand wird schließlich aus Alkohol umkristallisiert.

Das Skimmianin kristallisiert in gelblichen, vierseitigen, bei 175,5° schmelzenden Säulen, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol und in Chloroform lösen. Froehdesches Reagens löst es mit grüner, allmählich in Blau übergehender Farbe.

Smilacin: $C^{26}H^{44}O^{10} + 2^1/_2 H^2O$ nach v. Schulz; $C^{40}H^{70}O^{18} + xH^2O$ nach Flückiger (Parillin, Pariglin, Parillinsäure), ist in der von verschiedenen Smilaxarten abstammenden Sarsaparillwurzel (0,18 bis 0,19 Proz.) enthalten. *Smilax aspera* und *S. China* enthalten kein Smilacin. Zur Darstellung desselben wird zerkleinerte Sarsaparillwurzel wiederholt mit erwärmtem Alkohol von 90 Proz. ausgezogen, die Auszüge bis zu $^1/_6$ vom Gewicht der angewendeten Wurzeln abdestilliert und der Rückstand mit der $1^1/_2$fachen Menge Wasser verdünnt. Das ausgeschiedene Rohsmilacin wird durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Alkohol von 20 bis 30 Proz. gewaschen und aus starkem Alkohol, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkristallisiert. Das Smilacin bildet farblose, bei 177° schmelzende Blättchen oder Prismen, welche fast unlöslich in kaltem Wasser, löslich in 20 Tln. kochenden Wassers sind. Die heiß bereitete wässerige Lösung erstarrt auf Zusatz von Alkohol zu einem Kristallbrei. Bei 25° löst es sich in 25 Tln. Alkohol von 96 Proz.; reichlicher noch ist es in kochendem Alkohol und in erwärmtem Chloroform löslich. Der Geschmack des Smilacins ist kaum kratzend, auch reizt der Staub desselben nicht zum Niesen: Unterschied von Saponin —. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber, allmählich in Kirschrot übergehender Farbe. Mit einem Gemisch aus konzentrierter Schwefelsäure und absolutem Alkohol zu gleichen Teilen färbt es sich in der Wärme grün, allmählich rot und endlich braun. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Glycose(?) und in kristallinisches, in Wasser unlösliches Parigenin: $C^{28}H^{42}O^4$ nach Flückiger; $C^{28}H^{46}O^4$ nach v. Schulz, gespalten.

Sarsasaponin: $C^{22}H^{36}O^{10} + 2H^2O$ nach v. Schulz, findet sich in den Mutterlaugen des Rohsmilacins (s. oben). Zur Gewinnung desselben versetzt man die durch Ausfällen mit Wasser von Smilacin möglichst befreiten Flüssigkeiten mit Bleiessig, wäscht den hierdurch erzeugten Niederschlag mit Bleiacetat enthaltendem Wasser aus, zerlegt ihn alsdann, nach dem Suspendieren in Wasser, durch H^2S, filtriert das Schwefelblei von dem mit etwas Alkohol versetzten Liquidum ab, wäscht es aus und trocknet dasselbe. Durch wiederholtes Auskochen des gepulverten Schwefelbleiniederschlages, welcher die Hauptmenge des Sarsasaponins mit enthält, mit starkem Alkohol und Eindampfen dieser Auszüge resultiert das Sarsasaponin in Kristallen. Durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und mit Äther und schließliches Umkristallisieren aus wenig siedendem Alkohol ist das Sarsasaponin weiter zu reinigen. Dasselbe bildet dünne, seidenglänzende, bei 220° schmelzende Nadeln von brennendem, kratzendem Geschmack. Der Staub reizt zum Niesen. Das Sarsasaponin ist in Wasser leicht löslich, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther. Gegen konzentrierte Schwefelsäure, gegen Schwefelsäure und Alkohol, sowie bei der Hydrolyse verhält es sich wie das Smilacin.

Als **Sarsaparill-Saponin:** $C^{20}H^{32}O^{10} + 2\frac{1}{2} H^2O$, bezeichnet v. Schulz ein amorphes, dem Sarsasaponin sehr ähnliches Saponin der Sarsaparillwurzel.

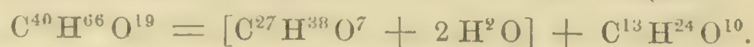
Als **„Strophanthin“** wird von Fraser (1874), Hardy, Gallois, Arnaud u. a. der gegen Herzleiden angewendete wirksame Bestandteil der Samen von *Strophanthus hispidus* bzw. von *Str. Kombé* bezeichnet. Die Strophanthine verschiedenen Ursprungs sind jedoch chemisch und physiologisch nicht identisch. Um dieselben zu unterscheiden, werden sie auf Vorschlag von H. Thoms, je nach der Art des Ausgangsmaterials, als k-Strophanthin (aus den Samen von *Str. Kombé*), h-Strophanthin (aus den Samen von *Str. hispidus*), g-Strophanthin (aus den Samen von *Str. gratus*), e-Strophanthin (aus den Samen von *Str. Emini*) bezeichnet.

Zur Darstellung des „Strophanthins“ werden die zuvor mit Petroleumäther oder mit Schwefelkohlenstoff entfetteten zerkleinerten Strophanthussamen mit Alkohol extrahiert, der Alkohol wird von den Auszügen abdestilliert, der Rückstand in Wasser gelöst (W) und die filtrierte Lösung mit Gerbsäure im Überschuß gefällt. Der hierdurch erzielte graue Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, noch feucht mit Basisch-Bleiacetat im Überschuß gemischt, die Mischung bei mäßiger Wärme ausgetrocknet und die Masse mit Alkohol extrahiert. Aus dem filtrierten Auszug ist das Blei durch H^2S zu entfernen und die filtrierte Lösung nach dem Verjagen des H^2S und Entfärben mit etwas Tierkohle zu verdunsten, oder das Strophanthin daraus durch Zusatz von viel Äther abzuscheiden (Gerrard, Fraser).

Nach Arnaud wird zur Darstellung von k-Strophanthin die wässerige, filtrierte Lösung des alkoholischen Extraktes (W, s. oben) der Samen von *Str. Kombé* mit einer kleinen Menge Bleiessig versetzt und dann mit Bleioxyd digeriert. Nach dem Filtrieren wird die Lösung durch H^2S entbleit, bei 50^0 zum dünnen Sirup eingedampft und letzterer zur Kristallisation beiseite gestellt. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind zu pressen und aus heißem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umzukristallisieren.

Das **k-Strophanthin:** $C^{40}H^{66}O^{19} + 3 H^2O$ (aus *Str. Kombé*: 2 bis 3 Proz.), bildet ein weißes, kristallinisches Pulver oder weiße, wasserfrei bei 170^0 schmelzende Blättchen von neutraler Reaktion und intensiv bitterem Geschmack. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser und auch in Alkohol; in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol ist es dagegen unlöslich. Rechtsdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst das k-Strophanthin mit smaragdgrüner Farbe. Fügt man zur wässerigen Lösung des k-Strophanthins eine Spur Eisenchlorid und darauf konzentrierte Schwefelsäure, so entsteht ein rotbrauner Niederschlag, der nach 1 bis 2 Stunden schön dunkelgrüne Färbung annimmt. Durch letztere Reaktion lassen sich sehr kleine Mengen von Strophanthin nachweisen. Wird die wässerige k-Strophanthinlösung mit einer Spur Nitroprussidnatriumlösung und dann mit einigen Tropfen Natronlauge versetzt, so tritt eine schön rote Färbung auf, welche jedoch rasch in Gelb übergeht. Durch Gerbsäure wird das k-Strophanthin gefällt. Silbernitratlösung wird in der Wärme reduziert, nicht dagegen Fehlingsche Kupferlösung.

Beim Erwärmen mit Salzsäure von 0,5 Proz. auf 70 bis 75^0 wird das k-Strophanthin gespalten in k-Strophanthidin: $C^{27}H^{38}O^7 + 2 H^2O$, und Strophanthobiose-Methyläther: $C^{13}H^{24}O^{10}$ (F. Feist):

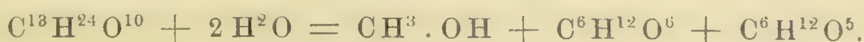


$$C^{40}H^{66}O^{19} = [C^{27}H^{38}O^7 + 2 H^2O] + C^{13}H^{24}O^{10}.$$

Das k-Strophanthidin kristallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, bei 169 bis 170^0 schmelzenden, monoklinen Prismen, die leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser sind. Rechtsdrehend.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das k-Strophanthidin mit ziegelroter Farbe. In Kalilauge löst es sich in der Wärme mit gelber Farbe; Säuren scheiden aus dieser Lösung weißes, in Nadeln kristallisierendes, bei 195⁰ schmelzendes Strophanthidinsäurelacton: $C^{27}H^{38}O^{7} + \frac{1}{2}H^{2}O$, und gelbes, kristallinisches, bei 285⁰ schmelzendes Anhydrostrophanthidinsäurelacton: $C^{27}H^{34}O^{5} + 3H^{2}O$, aus. Durch Oxydation mit $KMnO^{4}$ in alkalischer Lösung wird das k-Strophanthidin in Strophanthsäure: $C^{27}H^{38}O^{9}$, verwandelt. Letztere bildet farblose, bei 261⁰ schmelzende, in Wasser schwer lösliche Nadeln (F. Feist).

Der Strophanthobiose-Methyläther ist ein weißer, mikrokristallinischer, bei 207⁰ schmelzender Stoff, der leicht in Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol ist. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt er in Methylalkohol: $CH^{3}.OH$, Rechts-Mannose: $C^{6}H^{12}O^{6}$, und Isodulcit: $C^{6}H^{12}O^{5}$ (F. Feist):



$$C^{13}H^{24}O^{10} + 2H^{2}O = CH^{3}.OH + C^{6}H^{12}O^{6} + C^{6}H^{12}O^{5}.$$

h-Strophanthin: $C^{31}H^{48}O^{12}$, ist von H. Thoms aus den Samen von *Str. hispidus* (1,5 bis 3,5 Proz.), neben Cholin und Trigonellin, als ein schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver, welches durch konzentrierte Schwefelsäure rot gefärbt wird, dargestellt. Auch aus der Wurzelrinde von *Str. hispidus* isolierte W. Karsten, neben Cholin und Trigonellin, 0,06 bis 0,07 Proz. eines Strophanthins, welches in seinen Eigenschaften mit dem von H. Thoms aus dem Samen dieser Pflanze gewonnenen h-Strophanthin übereinstimmte. Dasselbe bildete ebenfalls ein amorphes, hygroskopisches, gegen 170⁰ schmelzendes Pulver von stark bitterem Geschmack. Durch reine Schwefelsäure wurde es intensiv rot gefärbt. Das neben Rhamnose als Spaltungsprodukt gewonnene, amorphe h-Strophanthidin schmolz wasserfrei gegen 180⁰. Schwefelsäure löste es mit ziegelroter Farbe.

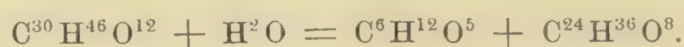
In Beziehung zu dem h-Strophanthin steht das als Pseudostrophanthin: $C^{38}H^{58}O^{15}$ nach Kohn und Kulisch; $C^{40}H^{60}O^{16}$ nach F. Feist, bezeichnete Glycosid. Dasselbe ist von Kohn und Kulisch aus einem als *Str. Kombé* bezeichneten, jedoch anscheinend nicht damit identischen Strophanthussamen nach dem Verfahren von Arnaud (s. oben) gewonnen worden. Dieses Pseudostrophanthin bildet ein weißes, mikrokristallinisches, getrocknet bei 170⁰ schmelzendes Pulver, welches fast doppelt so stark wirkt, wie das k-Strophanthin. In den Löslichkeitsverhältnissen und in dem Verhalten gegen Schwefelsäure ähnelt das Pseudostrophanthin dem h-Strophanthin. Dasselbe ist optisch inaktiv. Durch verdünnte Säuren wird es schwerer gespalten als das k-Strophanthin. Das hierbei resultierende Pseudostrophanthidin: $C^{27}H^{37}O^{6}.CH^{3}$, bildet weiße, bei 193⁰ schmelzende, in Wasser unlösliche Nadeln.

g-Strophanthin: $C^{30}H^{46}O^{12} + 9H^{2}O$, ist in den Samen von *Str. gratus* zu 3,6 Proz. enthalten und kann daraus nach dem Verfahren von Arnaud verhältnismäßig leicht im gut kristallisierten Zustande gewonnen werden. Dasselbe bildet farblose, atlasglänzende, quadratische Tafeln von bitterem Geschmack, welche sich bei 15⁰ in 100 Tln. Wasser und 30 Tln. absolutem Alkohol lösen. In heißem Wasser ist es leicht löslich, schwer löslich dagegen in Äther, Essigäther und Chloroform. Linksdrehend. Bei 105⁰ verliert es sein Kristallwasser und schmilzt dann wasserfrei bei 187 bis 188⁰. Durch konzentrierte Schwefelsäure färbt sich das g-Strophanthin rot; auf Zusatz von Wasser geht diese Färbung in Grün über, gleichzeitig scheiden sich grünlichweiße Flocken aus. Wird die Lösung von 0,01 g g-Strophanthin in 1 ccm Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet, so färbt sich dieselbe

rosa bis rot, während die wässerige Schicht eine schmutziggrüne Färbung annimmt. Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird das g-Strophanthin hydrolytisch gespalten unter Bildung von Rhamnose und g-Strophanthidin (H. Thoms, C. Mannich).

Mit dem g-Strophanthin ist das Strophanthin aus den Samen von *Str. glaber* und das ebenfalls von Arnaud dargestellte **Ouabain** oder **Uabain** identisch. Letzteres ist der wirksame Bestandteil des von den Somalis benutzten, aus Ouabaioholz (*Acocanthera Ouabaia*) bereiteten Pfeilgiftes.

Zur Darstellung des Ouabains wird das Ouabaioholz mit Wasser extrahiert, der Auszug mit Bleiacetat entfärbt und darauf durch H^2S entbleit. Die im Vakuum zum dünnen Sirup eingeengte Flüssigkeit wird alsdann mit dem sechsfachen Volum Alkohol von 85 Proz. aufgekocht und die erzielte Lösung verdunsten gelassen. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich aus Alkohol oder aus Wasser umzukristallisieren. Das Ouabain zerfällt nach Arnaud beim Erhitzen mit Schwefelsäure von 2 Proz. in Rhamnose: $C^6H^{12}O^5$, und eine Verbindung der Formel $C^{24}H^{36}O^8$, die jedoch unter Wasserabspaltung in ein Harz der Formel $C^{24}H^{28}O^4$ übergeht:



$$C^{30}H^{46}O^{12} + H^2O = C^6H^{12}O^5 + C^{24}H^{36}O^8.$$

Durch Einwirkung von Ätzalkalien geht das Ouabain in die amorphe, gummiähnliche Ouabainsäure: $C^{30}H^{48}O^{13}$, über. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 spaltet bei 50 bis 60° zunächst das Ouabain und verwandelt dann das Spaltungsprodukt $C^{24}H^{28}O^4$ (s. oben) in ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, gelbliches Nitroderivat: $C^{24}H^{26}(NO^2)^2O^6$ (Arnaud).

Mit dem g-Strophanthin bzw. dem Ouabain ist auch das von Fraser und Tillie aus dem Holze von *Acocanthera Schimperi* s. *Ac. abyssinica* dargestellte **Acokantherin** identisch. Neben dem Acokantherin ist in jenem zur Herstellung von Pfeilgift benutzten Holze noch ein amorphes, optisch inaktives Rhamnosid, das Acokanthin: $C^{32}H^{50}O^{12}$, enthalten (E. Faust). Zu diesen Glycosiden dürfte auch die als Abyssinin bezeichnete Verbindung in Beziehung stehen.

Auch in dem Holze von *Acocanthera Deflersii, Ac. venenata, Ac. spectabilis* und anderen zur Darstellung von Pfeilgift verwendeten Apocynaceen kommen strophanthinähnliche Stoffe vor, welche dem h-Strophanthin nahe stehen, vielleicht zum Teil sogar damit identisch sind.

Nach Donbigadoux und Durien soll auch in dem Milchsafte des algerischen Oleanders ein Strophanthin vorkommen.

Über das **e-Strophanthin** aus den Samen von *Strophanthus Emini* ist bisher wenig bekannt.

Den Strophanthinen stehen in den Eigenschaften und in der physiologischen Wirkung nahe das Tanghinin, das Echujiin und andere Adeniumgifte.

Tanghinin: $C^{27}H^{44}O^{10}$ nach Arnaud, findet sich in den Früchten von *Tanghinia venenifera* (Madagaskar). Zur Darstellung werden die mit Schwefelkohlenstoff entfetteten Früchte mit heißem Alkohol ausgezogen und die erzielte Lösung verdunstet. Farblose, bei 182° schmelzende Kristalle, die bei längerer Berührung mit Wasser eine dicke Gallerte bilden.

Echujiin: $(C^5H^8O^2)^n$, ist als wirksamer Bestandteil in dem aus dem Milchsaft von *Adenium Boehmianium Schinz* (Apocynaceae) bereiteten afrikanischen Pfeilgift enthalten. Zur Darstellung des Echujiins wird das Pfeilgift zunächst mit Äther erschöpft und der nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende klebrige Rückstand in heißem Alkohol gelöst. Beim Erkalten

scheiden sich dann farblose, bei 165° schmelzende Kristalle von Echujon: $(C^{10}H^{17}O)^n$, aus. Der in Äther unlösliche Teil des Pfeilgiftes wird hierauf mit Alkohol von 95 Proz. extrahiert, die Lösung verdunstet, der Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und letztere Lösung schließlich einer fraktionierten Fällung mit absolutem Äther unterworfen.

Das Echujiin scheidet sich in glänzenden, zu stern- oder kugelförmigen Gruppen vereinigten, wenig beständigen Nadeln aus, die in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther und Chloroform unlöslich sind. Optisch inaktiv. Konzentrierte Schwefelsäure färbt es dunkel rotgelb. Wird das Echujiin mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, so wird es in Rhamnose und Echujetin, welches aus Äther in sechsseitigen, bei 226 bis 230° schmelzenden Prismen kristallisiert, gespalten (R. Böhm).

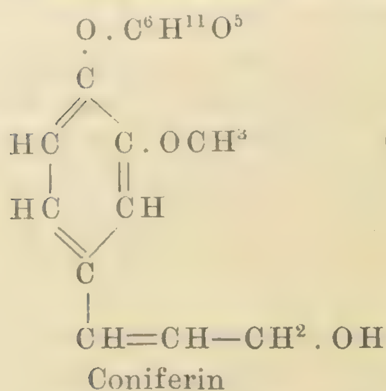
Aus den Blütenständen von *Adenium Hongkel* stellten Perrot und Leprince ein heftiges Herzgift $C^{20}H^{30}O^8$ her. Dasselbe bildet ein hellgelbes, amorphes, bei 84 bis 85° schmelzendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Chloroform ist. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es violett gefärbt.

Syringin: $C^{17}H^{24}O^9 + H^2O$ (Ligustrin, Lilacin, Oxymethylconiferin: $C^{16}H^{21}O^8.OCH^3$), das Glycosid der Rinde von *Syringa vulgaris* und von *Ligustrum vulgare*, ist zuerst von Kromayer rein dargestellt und später von Körner eingehend untersucht worden. Das Syringin kommt ferner vor in der Rinde von *Robinia pseudacacia* (Power), in den Blättern von *Ligustrum lucidum*, sowie in den Zweigen von *Jasminum nudiflorum* und *J. fruticans* (Vintilesco). Dasselbe wird der im März gesammelten Rinde durch Auskochen mit Wasser entzogen. Zur Isolierung desselben fällt man die Auszüge mit Bleiessig aus, entbleit das Filtrat durch H^2S und dampft es zum dünnen Sirup ein. Der nach 24 Stunden gebildete Kristallbrei wird abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und endlich aus kochendem Wasser, unter Zusatz von etwas Tierkohle, umkristallisiert.

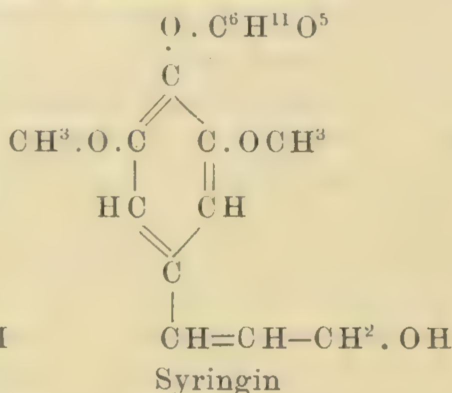
Das Syringin bildet farblose, lange, geruch- und geschmacklose Nadeln, welche bei 110 bis 115° ihr Kristallwasser verlieren und bei 191 bis 192° schmelzen. Von kaltem Wasser wird es schwer, von kochendem Wasser und von Alkohol leicht gelöst. In Äther ist es unlöslich. Linksdrehend. Das Syringin zeigt in seinem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Coniferin. Wird die wässerige oder alkoholische Lösung desselben mit einem gleichen Volum konzentrierter Schwefelsäure versetzt, so färbt sie sich prächtig dunkelblau, bei größerem Säurezusatz schön violett. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit blutroter Farbe. Konzentrierte Salzsäure löst es in der Kälte farblos, in der Kochhitze unter Abscheidung blauer Flocken mit hellvioletter Farbe. Beim Kochen mit verdünnten Säuren, sowie durch Einwirkung von Emulsin zerfällt es in Glycose und in amorphes, hell rosenrotes Syringenin: $C^{11}H^{14}O^4$. Letzteres ist als Oxymethylconiferylalkohol: $C^{10}H^{11}O^3.OCH^3$, zu betrachten; es verhält sich gegen Säuren ähnlich wie das Syringin.

Durch Einwirkung von Kaliumpermanganat geht das Syringin in Glycosyringinsäure: $C^{15}H^{20}O^{10} + 2H^2O$, über. Letztere bildet farblose, bei 208 bis 214° schmelzende Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heißem Wasser leicht löslich sind. Durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt sie in Glycose und Syringinsäure: $C^9H^{10}O^5$ (Syringasäure). Letztere ist eine einbasische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, bei 202° schmelzende Säure. Ihre Lösungen werden durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt. Bei der trockenen Destillation ihres Baryumsalzes wird Dimethylpyrogallol: $C^6H^3(OH)(O.CH^3)^2$, gebildet.

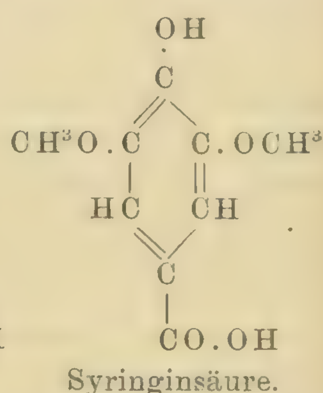
Die Syringinsäure, welche in der Rinde von *Cascara sagrada* vorkommt (Jowett), wird künstlich erhalten beim $1^1/_2$stündigen Erhitzen von Trimethylgallussäure (s. S. 1196) mit der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure auf 100° (Graebe, Martz).



Coniferin



Syringin



Syringinsäure.

Chromsäure führt bei gewöhnlicher Temperatur das Syringin in Glycosyringinaldehyd: $C^{15}H^{20}O^9$, über; feine, glänzende, bei 162° schmelzende Nadeln, die leicht in Wasser, schwer in Alkohol löslich sind. Durch Emulsin oder durch verdünnte Schwefelsäure zerfällt der Glycosyringinaldehyd in Glycose und Syringinaldehyd: $C^9H^{10}O^4$; vanillinartig riechende, bei 115,5° schmelzende Kristalle (Körner).

Über das amorphe Syringopikrin, welches das Syringin in der Rinde von *Syringa vulgaris* und wahrscheinlich auch in *Ligustrum vulgare* begleitet, sowie über das in Nadeln kristallisierende, in der Rinde von *Ligustrum vulgare* vorkommende Ligustron ist bis jetzt nur wenig bekannt. Das Ligustron kann dem Rohsyringin durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Es reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung. Bei 260 bis 280° soll es destillieren (Reinsch, Kromayer).

Tampicin: $C^{34}H^{54}O^{14}$, welches in seinem chemischen Verhalten dem Convolvulin (s. S. 1436) gleicht, ist nach Spirgatis in der Tampico-Jalape, der Wurzel von *Ipomoea simulans*, enthalten. Dasselbe wird in gleicher Weise wie das Convolvulin gewonnen. Es bildet eine harzartige, leicht in Alkohol und Äther lösliche Masse. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit roter Farbe. Durch Kochen mit Ätzalkalien wird es in die amorphe Tampicinsäure: $C^{34}H^{60}O^{17}$, übergeführt; durch Kochen mit verdünnten Säuren in Glycose und in kristallinische Tampicolsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, gespalten.

Taxicatin: $C^{13}H^{22}O^7 + 2\,H^2O$. Die Blätter von *Taxus baccata* enthalten, neben Rohrzucker, Melitose, Taxin (s. S. 1643) und anderen Stoffen, ein als Taxicatin bezeichnetes Glycosid. Zu dessen Darstellung trägt man die frischen grünen Zweige in die fünffache Menge siedendes Wasser, dem etwas Calciumcarbonat zur Bindung der Pflanzensäuren zugesetzt ist, ein und kocht das Gemisch $^1/_2$ Stunde lang. Der filtrierte Auszug wird dann mit Bleiessig versetzt und das Filtrat hierauf mit Ammoniak und Bleiessig ausgefällt. Der hierdurch gebildete, die Zuckerarten und das Glycosid enthaltende Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit einer genau entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt, die erzielte Lösung bei Gegenwart von $CaCO^3$ im Vakuum eingedampft und der Rückstand wiederholt mit wasserhaltigem Essigäther heiß ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Essigäthers erstarrt der Rückstand allmählich kristallinisch. Die mit wenig Alkohol von 95 Proz. angerührte Kristallmasse wird alsdann abgesogen und werden die Kristalle schließlich aus siedendem Alkohol von 95 Proz., unter Anwendung von etwas Tierkohle, umkristallisiert.

Das Taxicatin kristallisiert aus Alkohol wasserfrei, aus Wasser mit 2 Mol. H^2O in farblosen, schwach bitter schmeckenden Nadeln. Wasserfrei schmilzt es bei 164 bis 165°, wasserhaltig bei 170 bis 171°. Es löst sich bei 20° in 50 Tln. Wasser. Auch in Alkohol und in Essigäther ist es löslich, unlöslich dagegen in Äther. Linksdrehend. Durch Emulsin wird es gespalten in Traubenzucker und eine in Äther leicht, in Wasser schwer lösliche, bisher jedoch nicht näher bekannte Verbindung $C^7H^{12}O^2$:



$$C^{13}H^{22}O^7 + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^7H^{12}O^2.$$

Beim Befeuchten mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure liefert das Taxicatin alsbald eine blaue, sein Spaltungsprodukt $C^7H^{12}O^2$ eine violette Färbung (Lefèbvre).

Thujin: $C^{20}H^{22}O^{12}$, ist nach Rochleder und Kavalier neben Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, und amorpher chinoviger Säure: $C^{24}H^{38}O^5$, in sehr geringer Menge in den grünen Teilen von *Thuja occidentalis* enthalten. Um dasselbe zu gewinnen, extrahiert man die Zweigspitzen heiß mit Alkohol, destilliert letzteren von den filtrierten Auszügen ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und fällt das Filtrat zunächst mit Bleizucker und dann mit Bleiessig aus. Der erste Niederschlag (A) enthält das Thujin, der zweite (B) das Thujigenin. Den durch Bleizucker hervorgerufenen Niederschlag (A) löst man alsdann in verdünnter Essigsäure, fällt die filtrierte Lösung mit Bleiessig, zersetzt den entstandenen Niederschlag unter Wasser durch H^2S, kocht die Mischung auf und verdunstet das durch Einleiten von CO^2 von H^2S befreite Filtrat im Vakuum. Die ausgeschiedenen Thujinkristalle sind endlich durch wiederholte Umkristallisation aus verdünntem Alkohol zu reinigen. Das Thujigenin wird aus obigem Bleiessigniederschlage (B) entsprechend dem Thujin gewonnen.

Das Thujin bildet mikroskopische, citronengelbe, tafelförmige Kristalle, welche kaum in kaltem Wasser, leichter in kochendem Wasser und in Alkohol löslich sind. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelgrün, durch Alkalien gelb gefärbt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es in Glycose und in gelbes, kristallinisches Thujetin: $C^{14}H^{14}O^8$, gespalten, dessen alkoholische Lösung durch Eisenchlorid tintenartig, durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird. Beim Kochen mit Barytwasser wird Thujin und Thujetin in kristallinische Thujetinsäure: $C^{28}H^{22}O^{13}$, verwandelt.

Nach den Untersuchungen von Wachs, welcher dem Thujin die Formel $C^{21}H^{22}O^{12}$, dem Thujetin die Formel $C^{15}H^{12}O^7$ zuerteilt, zeigt dieses Glycosid eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Quercitrin (s. S. 1984).

Das Thujigenin: $C^{14}H^{12}O^7$, bildet mikroskopische, in Wasser schwer, in Alkohol leicht lösliche gelbe Nadeln, deren alkoholische Lösung durch Ammoniak blaugrün gefärbt wird.

Toringin: $C^{21}H^{20}O^9 + 2\,H^2O$, findet sich in der Rinde von *Pyrus Toringa*, die zur Herstellung eines gelben Farbenlacks: Dzumi, mit Pottaschelösung ausgekocht und die Lösung mit Alaun gefällt wird. Farblose, glänzende Nadeln, die wasserhaltig bei 136°, wasserfrei bei 240° schmelzen. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Toringin Chrysin (s. S. 1905) und Traubenzucker (Hirose).

Trifoliumglycoside. Aus den Blüten des roten Klees, *Trifolium pratense*, sind von Power und Salway mehrere Glycoside neben anderen Verbindungen isoliert worden. Der heiß bereiteten wässerigen Lösung des Alkoholextrakts entzieht Äther zwei Phenole, das Pratol: $C^{15}H^8O^2(OH)O \cdot CH^3$ (Schmelzp. 253°), und das Pratensol: $C^{17}H^9O^2(OH)^3$ (Schmelzp. 210°).

Aus der mit Äther extrahierten wässerigen Lösung kristallisiert allmählich das Trifoliin aus.

Das **Trifoliin:** $C^{22}H^{22}O^{11} + H^2O$, bildet gelbliche, bei 260° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Natronlauge löst das Trifoliin mit intensiv gelber Farbe. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Rhamnose und Trifolitin: $C^{16}H^6O^2(OH)^4$; gelbe, bei 275° schmelzende Nadeln.

Der Mutterlauge des Trifoliins entzieht heißer Amylalkohol drei weitere Glycoside, die daraus durch fraktionierte Fällung mit Petroleumäther isoliert werden können. Zunächst scheidet sich das **Isotrifoliin:** $C^{22}H^{22}O^{11}$, aus; gelbliche, bei 250° schmelzende Nadeln bildend, und hierauf ein bei 235° schmelzendes, in gelblichen Nadeln kristallisierendes Glycosid des Quercetins $C^{15}H^{10}O^7$.

Die letzten Mutterlaugen dieser beiden Glycoside enthalten dann noch ein Glycosid des Isorhamnetins: $C^{16}H^{12}O^7$.

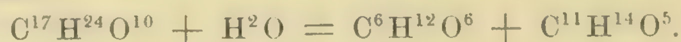
Außer verschiedenen anderen Stoffen enthalten die Blüten von *Trifolium pratense* auch etwas Salicylsäure und Para-Cumarsäure.

Tutin: $C^{17}H^{20}O^7$, ist als schwach toxisch wirkendes Glycosid in *Coriaria ruscifolia* enthalten. *C. thymifolia* enthält Quercitrin oder eine damit isomere Verbindung. Das Tutin bildet farblose, bei 208 bis 209° schmelzende Kristalle, die bei 10° in Wasser 1,9 : 100, in Äther 1,5 : 100, in Alkohol bei 16° 8,2 : 100 löslich sind. Rechtsdrehend. (Easterfield, Aston.)

Coriaria myrtifolia enthält das giftige Coriamyrtin (s. S. 1916).

Verbenalin: $C^{17}H^{24}O^{10}$, kommt zu 0,3 bis 0,4 Proz. in den frischen Blütenständen von *Verbena officinalis* vor. Zu dessen Darstellung trägt man die frischen Blütenstände in siedenden Alkohol, der etwas $CaCO^3$ enthält, ein, destilliert den Alkohol von den Auszügen ab und kocht das restierende weiche Extrakt wiederholt mit wasserhaltigem Essigäther aus. Diese Lösungen befreit man dann durch Destillation von Essigäther, löst den Rückstand in Wasser, filtriert und schüttelt die Flüssigkeit so oft mit Äther aus, bis letzterer sich nicht mehr färbt. Die wässerige Flüssigkeit wird hierauf im Vakuum zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wasserfreiem Essigäther ausgekocht, woraus sich das Verbenalin beim Erkalten im kristallisierten Zustande ausscheidet.

Das Verbenalin bildet farblose, bei 181° schmelzende Nadeln von sehr bitterem Geschmack. Bei 18° lösen 100 Tle. Wasser 21 Tle., 100 Tle. absoluter Alkohol 1,15 Tle., 100 Tle. Alkohol von 90 Proz. 5 Tle. Verbenalin. In Essigäther ist es schwer löslich, in Äther und in Chloroform unlöslich. Linksdrehend. Durch Emulsin wird es in Traubenzucker und eine amorphe, in Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Äther leicht lösliche Verbindung: $C^{11}H^{14}O^5$, gespalten:



$$C^{17}H^{24}O^{10} + H^2O = C^6H^{12}O^6 + C^{11}H^{14}O^5.$$

Dieses Spaltungsprodukt gibt mit Eisenchlorid in wässeriger Lösung eine violette Färbung. Dasselbe wirkt stark reduzierend und liefert mit Phenylhydrazinacetat eine kristallinische Verbindung (Bourdier).

Vicianin: $C^{19}H^{25}NO^{10}$, ist ein in den Samen von *Vicia angustifolia* (0,9 Proz.) vorkommendes, Blausäure abspaltendes Glycosid. Zur Darstellung desselben werden die gepulverten Samen mit der 12- bis 15fachen Menge Alkohol von 85 bis 90 Proz. kalt extrahiert und wird die Lösung alsdann im Vakuum zum Sirup eingedampft. Letzterer wird hierauf wiederholt mit Äther ausgeschüttelt und dann mit wenig kaltem Wasser und schließlich mit kaltem Alkohol gewaschen. Das Ungelöste wird hierauf in der 20fachen

Menge warmem Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiacetat und dann mit H^2S behandelt und schließlich im Vakuum zur Kristallisation eingedampft.

Das Vicianin bildet farblose, glänzende, gegen 160° schmelzende Nadeln, welche wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. In starkem Alkohol ist es nur sehr wenig, in Äther gar nicht löslich. Linksdrehend. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit karminroter Farbe. Durch Emulsin und durch das in den Wickensamen enthaltene Enzym wird es in Benzaldehyd-Cyanwasserstoff und Vicianose: $C^{11}H^{20}O^{10}$, gespalten. Letztere bildet kleine, farblose, gegen 210° schmelzende, schwach süß schmeckende Nadeln. Rechtsdrehend. Die Vicianose wirkt reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung ein. Durch Hefe wird sie nicht verändert. Bei der hydrolytischen Spaltung geht die Vicianose in Traubenzucker und l-Arabinose über. Durch Einwirkung von starker Salzsäure wird das Vicianin in Links-Mandelsäure (s. S. 1187) verwandelt (G. Bertrand).

Vincetoxin kommt nach Tanret in der Asclepiasrinde (*A. Vincetoxicum*) in einer wasserlöslichen und einer wasserunlöslichen Form vor. Zur Darstellung vermischt man das Rindenpulver mit dünner Kalkmilch, laugt mit Wasser aus, fällt den Auszug mit Chlornatrium oder mit Chlorcalcium, wäscht den Niederschlag mit Kochsalzlösung und extrahiert ihn nach dem Trocknen mit Chloroform. Die Chloroformlösung wird hierauf mit Tierkohle behandelt, verdunstet, der Rückstand in Alkohol gelöst, die Lösung so lange mit Äther versetzt, als hierdurch etwas ausfällt, und dann mit dem halben Volum Wasser geschüttelt. Die untere Schicht soll dann das wasserlösliche, die obere Schicht das wasserunlösliche Vincetoxin enthalten. Das wasserlösliche Vincetoxin: $C^{16}H^{12}O^6$ nach Tanret, $C^{46}H^{70}(O.CH^3)^4O^{16}$ nach Kubler, ist ein hellgelbes, amorphes Pulver, welches leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther ist. Die wässerige Lösung trübt sich beim Erwärmen und erstarrt bei genügender Konzentration dabei zu einer Gallerte. Es zersetzt sich bei 132°. Linksdrehend. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Traubenzucker und ein amorphes, in Wasser unlösliches Produkt. Das wasserunlösliche Vincetoxin ist ein amorphes Pulver, welches leicht in Alkohol, Chloroform und Äther löslich ist. In Wasser löst es sich nur bei Gegenwart des wasserlöslichen Vincetoxins. Es schmilzt schon bei 59°.

Xanthorhamnin: nach Liebermann und Hoermann $C^{48}H^{66}O^{29} + xH^2O$, nach Perkin: $C^{28}H^{36}O^{17} + xH^2O$ (α-Xanthorhamnin, Rhamnin, α-Rhamnegin, Rhamnegin), findet sich nach Kane, Lefort, Stein, Schützenberger u. a. in den Avignonkörnern (von *Rhamnus infectoria*), in den persischen Gelbbeeren (von *Rhamnus amygdalina*, *Rh. eleoïdes* und *Rh. saxatilis*), sowie in den Früchten von *Rhamnus tinctoria* und *Rh. cathartica*[1]).

[1]) Nach Tschirch und Polacco enthalten die Früchte von *Rhamnus cathartica* kein Xanthorhamnin. Durch Ausschütteln des wässerigen Auszuges mit Äther und Umkristallisieren des Verdunstungsrückstandes der Ätherausschüttelungen aus Alkohol resultierten: Rhamnocitrin: $C^{13}H^{10}O^5$, goldgelbe, bei 221 bis 222° schmelzende Nadeln; Rhamnolutin: $C^{15}H^{10}O^6$, feine, kanariengelbe, über 260° schmelzende Nadeln, und Rhamnochrysin: $C^{13}H^{12}O^7$, orangegelbe, bei 225 bis 226° schmelzende Nadeln. Der ammoniakalische Auszug der Kreuzbeeren enthält ein Emodin, welches mit Frangula-Emodin (s. S. 1254) identisch ist. In dem alkoholischen Auszuge der Kreuzbeeren findet sich, neben Rhamnocitrin und Rhamnolutin, amorphes Rhamnonigrin, welches beim Kochen mit Salpetersäure Chrysaminsäure (s. S. 1251), beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge Frangula-Emodin liefert.

Krassowski konnte aus dem wässerigen Auszuge der Früchte von *Rhamnus cathartica* durch Ausschütteln mit Äther Rhamnoxanthin (s. S. 1989), Frangula-

Zur Darstellung des Xanthorhamnins kocht man die zerstoßenen Gelbbeeren einen Tag lang mit der dreifachen Menge Alkohol von 90 Proz., filtriert heiß und preßt den Rückstand aus. Den erhaltenen alkoholischen Auszug läßt man absetzen und gießt ihn wiederholt von dem sich ausscheidenden braunen Harz ab, bis sich nach 2 bis 3 Tagen Xanthorhamnin in gelben, blumenkohlartigen Massen ausscheidet. Letztere werden gesammelt, die alkoholische Mutterlauge wird durch mehrmaliges teilweises Abdestillieren des Alkohols langsam konzentriert und von neuem der Ruhe überlassen, solange noch Abscheidungen von gelbem Xanthorhamnin stattfinden. Das ausgeschiedene Xanthorhamnin wird gepreßt und wiederholt aus Alkohol umkristallisiert. Dasselbe kristallisiert aus Alkohol in goldgelben, mikroskopischen Nadeln, die 2 Mol. Kristallalkohol enthalten: $C^{48}H^{66}O^{29} + 2\,C^2H^5.OH$, welcher erst bei 130° entweicht. Es ist geruch- und geschmacklos und von neutraler Reaktion. In Wasser und in verdünntem Alkohol ist es sehr leicht löslich; Äther, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff lösen fast gar nichts davon auf. In absolutem Alkohol ist es nur in der Wärme reichlich löslich. Die wässerige Lösung besitzt eine goldgelbe, die alkoholische eine blaßgelbe Farbe; Eisenchlorid ruft darin eine dunkelbraune Färbung hervor. Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt es in Isodulcit: $C^6H^{14}O^6$, und in Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$.

Nach Ch. und G. Tanret spaltet sich das Xanthorhamnin in Rhamnetin, Isodulcit und Galactose. Letztere beiden Verbindungen sind jedoch erst die weiteren Spaltungsprodukte der Rhamninose: $C^{18}H^{32}O^{14}$, welche durch Einwirkung des diastatischen, in den Früchten von *Rhamnus infectoria* enthaltenen Fermentes, der Rhamninase, auf Xanthorhamnin erhalten werden kann. Die Rhamninose ist eine schwach süß schmeckende, linksdrehende Masse, die bei 135 bis 140° schmilzt.

Rhamnetin: $C^{16}H^{12}O^7$ (Chrysorhamnin), kommt bereits fertig gebildet in den persischen Gelbbeeren neben Xanthorhamnin vor; es bildet den gelb färbenden Bestandteil derselben. Zur Darstellung des Rhamnetins erhitzt man nach Liebermann und Hoermann am geeignetsten eine Lösung von 100 g Xanthorhamnin in 700 g Wasser 1 bis 2 Stunden lang mit einem Gemisch aus 30 g Schwefelsäure und 60 g Wasser. Das Rhamnetin ist ein citronengelbes, kristallinisches Pulver, welches fast unlöslich in Wasser ist. Von Alkohol und Äther wird es in etwas beträchtlicherer Menge gelöst. Ätzalkalien lösen es leicht mit intensiv gelber Farbe. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Rhamnetins braungrün; Bleiacetat verursacht darin eine orangegelbe, Kalk- und Barytwasser eine rotbraune Fällung. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure. Mit Tonerdesalzen gebeizte Zeuge färbt es schön kanariengelb, mit Eisensalzen gebeizte schwarz.

Emodin (s. S. 1254), Quercetin und Rhamnetin isolieren. Durch direkte Extraktion mit Äther erhielt Krassowski aus den Früchten von *Rhamnus cathartica* Shesterin, Rhamnocathartin und Emodinanthranol.

Shesterin: $C^{26}H^{30}O^{13} + \frac{1}{2}\,H^2O$ (?), kristallisiert aus Alkohol oder Essigäther in langen, hellgelben, bei 229 bis 234° schmelzenden Nadeln. Das Shesterin scheint ein Glycosid des Emodinanthranols zu sein.

Rhamnocathartin: $C^{27}H^{30}O^{14} + \frac{1}{2}\,H^2O$, scheidet sich aus Essigäther in gelben, bei 236° schmelzenden Tafeln aus. Beim Kochen mit Salzsäure von 12 Proz. zerfällt es in Frangula-Emodin und zwei Zuckerarten der Formel $C^6H^{12}O^6$.

Emodinanthranol: $C^{15}H^{12}O^4$, bildet farblose, bei 280° schmelzende Kristalle (aus Essigäther). In alkalischer Lösung geht es durch den Sauerstoff der Luft in Frangula-Emodin über.

Nach Herzig ist das Rhamnetin, welches anscheinend auch in der Rinde von *Rhamnus purshiana*: Cascarin (Leprince), vorkommt, als Methylquercetin: $C^{15}H^{9}O^{6}(O.CH^{3})$, anzusehen. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure geht es in Jodmethyl und Quercetin, durch Erhitzen mit KOH und Jodmethyl in Tetramethylquercetin (s. S. 1986) über.

β-Xanthorhamnin, β-Rhamnin oder β-Rhamnegin ist von Schützenberger, Ch. und G. Tanret ein Glycosid genannt worden, welches sich bei fünfstündigem Erwärmen einer wässerigen Lösung des Xanthorhamnins auf 50° als gelbes, kristallinisches Pulver ausscheidet. Dieses Glycosid soll bei der Spaltung mit verdünnten Säuren mehr Rhamnose liefern als Xanthorhamnin. Rhamninase (s. oben) soll keine spaltende Wirkung darauf ausüben.

Rhamnazinglycosid kommt nach Perkin und Gelsard neben Xanthorhamnin in den Früchten von *Rhamnus infectoria* vor. Dasselbe ist als solches nicht bekannt; sein Spaltungsprodukt, das Rhamnazin: $C^{15}H^{8}O^{5}(O.CH^{3})^{2}$, ist der Dimethyläther des Quercetins. Gelbe, bei 214 bis 215° schmelzende Nadeln.

Zur Gruppe der Glycoside gehören auch die nachstehenden, bisher nur sehr wenig studierten Verbindungen, deren Spaltungsprodukte (Spp.) vorläufig kaum bekannt sind: Das kristallisierbare **Araliin** der Rinde von *Aralia spinosa*, Spp.: Zucker und Aralietin (Hoeden, Löly); das sirupförmige **Boldoglycosid:** $C^{30}H^{52}O^{8}$, der Blätter von *Boldea fragrans*, Spp.: Glycose und ein in Wasser unlöslicher Sirup, bei Anwendung von Salzsäure tritt auch $CH^{3}Cl$ auf (Chapoteant); das kristallisierbare **Calycanthin:** $C^{25}H^{28}O^{11}$, der verschiedenen Teile des Gewürzstrauches, *Calycanthus floridus* (Hermann); das amorphe **Camellin:** $C^{53}H^{84}O^{19}$, der Samen von *Camellia japonica* (Katzujama); das in farblosen Nadeln kristallisierende **Carposid** der Blätter von *Carica Papaya* (van Rijn); das warzenförmige Kristallaggregate bildende **Casimirin:** $C^{30}H^{32}N^{2}O^{5}$, der verschiedenen Teile von *Casimeroa edulis*, Spp.: Glycose und ein Alkaloid $C^{54}H^{54}N^{4}O^{5}$ (Bickern); das nadelförmige **Catalpin** der Frucht und der Rinde von *Catalpa bignonioides* (Brown); das amorphe giftige **Cheiranthin** der Samen und Blätter von *Cheiranthus Cheiri* (Schlagdenhauffen, Heckel); das harzartige **Chiratin:** $C^{26}H^{48}O^{15}$, welches sich neben der sirupartigen Opheliasäure: $C^{13}H^{20}O^{10}$, in den Stengeln von *Ophelia Chirata* findet, Spp.: Chiratogenin, Opheliasäure und Glycose (Höhn); das giftige **Corchorin** der Jute und ihrer Samen (*Corchoris capsularis*), Kobert; das **Cuscutin** der *Cuscuta epithymum* (Barbey); das amorphe **Cyclopin:** $C^{25}H^{28}O^{13} + H^{2}O$, und das **Oxycyclopin:** $C^{25}H^{30}O^{16}$, des von einer Cyclopia abstammenden Kap- oder Buschtees, Spp.: Glyoose und Cyclopiarot: $C^{19}H^{22}O^{10}$, bzw. Oxycyclopiarot: $C^{19}H^{22}O^{12}$ (Greenish); das blaugrüne **Danain:** $C^{14}H^{14}O^{5}$, der Wurzel von *Danais fragrans*, Spp.: Zucker und harziges Danaidin: $C^{22}H^{20}O^{6}$ (Heckel, Schlagdenhauffen); das amorphe **Dulcamarin:** $C^{22}H^{34}O^{10}$, der Stengel von *Solanum Dulcamara*, Spp.: Glycose und harzartiges Dulcamaretin: $C^{16}H^{26}O^{6}$ (Geissler); das amorphe **Erysimin:** $(C^{4}H^{7}O^{2})^{n}$, der Samen von *Erysimum aureum* (Schlagdenhauffen, Reeb); das amorphe, schwach gelblich gefärbte **Eurybin** aus *Eurybia moschata* (E. Merck); das amorphe **Fragarianin** der Wurzel von *Fragaria vesca*, Spp.: Glycoside und rotes Fragarin (Phipson); das amorphe **Gastrolobin,** welches neben Cygnin (s. S. 1849), Cygninsäure: $C^{10}H^{10}O^{4}$, Gastrobinsäure: $C^{7}H^{10}O^{5} + H^{2}O$, und anderen wenig charakterisierten Stoffen in den Blättern und jungen Zweigen von *Gastrolobium bilobum* enthalten ist (Müller, Rummel, Mann, Ince); das pulverförmige **Globularin:** $C^{30}H^{44}O^{14}$, welches sich neben amorphem **Globularescin** und amorpher

Globularitannsäure in den Blättern von *Globularia Alypum* und *G. vulgaris* findet, Spp.: Glycose, Globularetin: $C^{12}H^{14}O^3$, und Para-Globularetin: $C^{12}H^{16}O^4$ [Walz][1]); die amorphe **Glycolignose:** $C^{30}H^{46}O^{21}$, des Tannenholzes, Spp.: Glycose und Lignose: $C^{18}H^{26}O^{11}$ (Erdmann); die körnige, gelbrote **Glycodrupose:** $C^{24}H^{36}O^{16}$, der Konkretionen in den Birnen, Spp.: Glycose und Drupose: $C^{12}H^{20}O^8$ (Erdmann); die **Helianthsäure** der Samen von *Helianthus annuus*, ist identisch mit der Chlorogensäure (s. S. 1481), Gorter; das bei 228° schmelzende **Hydrangin:** $C^{34}H^{25}O^{11}$ (?), der wirksame Bestandteil von *Hydrangea arborescens* (Bondurant, Schröter), und das bei 178° schmelzende **Para-Hydrangin** der *Hydrangea paniculata* (Luebert); das amorphe **Jasmiflorin** der Zweige von *Jasminum nudiflorum* (Vintilesco) und das amorphe **Jasminin** der Zweige von *J. fruticans* (Schlagdenhauffen, Reeb); das harzartige, abführend wirkende **Leptandrin** der *Leptandra virginiana* (Parker); das kristallisierbare **Linamarin** der Keime von *Linum usitatissimum*, welches bei der Einwirkung von Leinsamenemulsion und von verdünnten Säuren Cyanwasserstoff entwickelt (Jorissen, Hairs); van de Ven konnte diese Angabe nicht bestätigen; das amorphe, giftige **Maclayin:** $C^{17}H^{32}O^{10}$, der Samen von *Illipe Maclayana*, Spp.: Glycose und amorphes Maclayetin: $C^{11}H^{20}O^4$ (Spiegel); das kristallinische **Melanthin:** $C^{20}H^{34}O^7$ (Greenish, Keller), der Samen von *Nigella sativa* (nach v. Schulz ein Saponin der Formel $C^{29}H^{50}O^{10}$), Spp.: Glycose und harzartiges Melanthigenin: $C^{14}H^{22}O^2$; das saponinartige **Movrin** der Samen von *Bassia longifolia* (Moore); das amorphe **Neriodorin** und das amorphe **Neriodoreïn** der Stamm- und Wurzelrinde von *Nerium odorum* (Greenish); das harzartige **Persicin** der Blüten von *Pyrethrum roseum*, des persischen Insektenpulvers (Rother); das amorphe **Pinipikrin:** $C^{22}H^{36}O^{11}$, der Fichtennadeln, der grünen Teile von *Thuja occidentalis* und von *Juniperus Sabina* (Kawalier, Thal), Spp.: Glycose und Ericinol (s. S. 1959); das amorphe **Sabbatin** der Wurzel von *Sabbatia Ellioti* (Merck); das nadelförmige **Teucrin:** $C^{21}H^{24}O^{11}$, des *Teucrium fruticans* (Oglialaro); das kristallinische, bei 170° schmelzende **Thevetin:** $C^{54}H^{84}O^{24} + 3\,H^2O$, der Samen von *Thevetia nereïfolia*, Spp.: Glycose und amorphes Theveresin: $C^{48}H^{70}O^{17} + 2\,H^2O$ (Blas); das **Tiliacin** der Lindenblätter (Latschinow); das nadelförmige **Urechitin:** $C^{28}H^{42}O^8 + H^2O$, welches neben dem kristallinischen, giftigen **Urechitoxin:** $C^{13}H^{20}O^5$, in den Blättern von *Urechitis suberecta* enthalten ist (Bowrey); das amorphe **Vaccinin** der Preißelbeere, Spp.: Traubenzucker und Benzoesäure (Griebel) und andere.

Q. Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Als „Pflanzen- und Tierfarbstoffe" sollen im nachstehenden eine Anzahl pflanzlicher und tierischer Produkte besprochen werden, welche einesteils die Färbung gewisser Pflanzen und Tiere oder einzelner Teile derselben bedingen, anderenteils, welche die Fähigkeit besitzen, diese Färbung anderen Stoffen, wie z. B. Papier, Baumwolle,

---

[1]) Nach Heckel und Schlagdenhauffen kommt dem Globularin die Formel $C^{15}H^{20}O^8$, dem Globularetin die Formel C^9H^6O zu. Durch Kochen mit Kalilauge soll letzteres in Zimtsäure: $C^9H^8O^2$, übergehen, die auch als solche in den Globulariaarten vorkommen soll.

Wolle, Seide, in mehr oder minder intensiver und charakteristischer Weise mitzuteilen. Diese Farbstoffe kommen größtenteils bereits fertig gebildet in den betreffenden Pflanzen- oder Tierorganen vor — Pigmente —, zum Teil werden sie jedoch auch erst aus Stoffen, die an sich ungefärbt sind — Chromogenen —, durch Einwirkung von Fermenten oder von Agenzien gebildet. Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Pflanzen- und Tierfarbstoffe meist nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, einzelne derselben enthalten jedoch auch Stickstoff und vielleicht auch Phosphor. Ihr chemischer Charakter ist meist der einer schwachen Säure, und zwar scheint die Mehrzahl derselben ihrer Konstitution nach zu der Gruppe der aromatischen Verbindungen zu gehören. In Berührung mit Licht, besonders bei Gegenwart von feuchter Luft, erleiden sie fast ausnahmslos eine Zersetzung; sie verblassen oder verbleichen infolge einer Aufnahme von Sauerstoff. Chlor und andere oxydierend wirkende Agenzien rufen unter Zerstörung des Farbstoffes ähnliche Erscheinungen hervor. Mehrere Farbstoffe verbleichen auch, wenn sie der Einwirkung reduzierender Agenzien, wie des Schwefelwasserstoffes, des naszierenden Wasserstoffes, der schwefligen Säure usw., ausgesetzt werden. In letzterem Fall findet jedoch gewöhnlich keine Zerstörung des Farbstoffes, sondern meist nur eine vorübergehende, häufig schon durch Einwirkung der Luft wieder aufgehobene Entfärbung statt. Beim Schütteln mit Tierkohle werden die Lösungen vieler Farbstoffe, besonders bei Gegenwart einer geringen Menge einer freien Säure, mehr oder minder vollständig entfärbt. Viele der Pflanzen- und Tierfarbstoffe liefern mit Tonerdehydrat in Wasser unlösliche Verbindungen, sogenannte Farbenlacke (s. I. anorg. Tl., S. 930), andere bekunden ihre saure Natur auch dadurch, daß sie mit Blei- und Zinnoxyd unlösliche, zum Teil sehr schön gefärbte Verbindungen eingehen. Bei ihrer technischen Anwendung als Färbematerial gelangen die Farbstoffe meist nicht als chemische Individuen zur Benutzung, sondern es dienen gewöhnlich dazu die im Handel befindlichen, nicht selten Gemenge mehrerer Pigmente enthaltenden Rohdrogen. Ein Teil der Farbstoffe vermag sich direkt auf der pflanzlichen oder tierischen Faser zu fixieren, d. h. dieselbe unmittelbar bleibend zu färben: substantive Farben, ein anderer Teil dagegen bedarf, um sich darauf dauernd zu fixieren, noch eines Fixierungsmittels, welches sowohl mit der Faser, als auch mit dem Farbstoff sich zu verbinden vermag. Letztere Art von Pigmenten pflegt man als adjektive Farben, die sie auf den Geweben fixierenden Bindemittel als Beizen oder Mordants zu bezeichnen. Als Beizen dienen z. B. Aluminium-, Zinn-, Blei-, Eisen-, Quecksilbersalze. Diese von Bancroft (1794) gewählte Einteilung der Farbstoffe ist jedoch nur für bestimmte Fasersorten gültig, da es Farbstoffe gibt, die für tierische Faser substantiv, für pflanzliche Faser adjektiv sind.

Während sich das Färben mit adjektiven Farbstoffen ohne weiteres chemisch — auf Bildung von sogenannten Farblacken beruhend —

erklären läßt, sind bezüglich des Färbens mit substantiven Farbstoffen die Ansichten noch geteilt, indem die einen das direkte Haften des Farbstoffes auf der Faser mechanisch, nur als Folge physikalischer Wirkungen — durch Oberflächen- bzw. Massenanziehung, Attraktion — zu erklären suchen, während andere in dem Färbereiprozeß das Resultat chemischer Affinitätswirkung zwischen Faser und Farbstoffen erblicken. Keine dieser beiden Ansichten ist jedoch imstande, alle Erscheinungen des Färbereiprozesses zu erklären, um so weniger, als der chemische und mikroskopische Bau der zu färbenden Faser ein ebenso verschiedenartiger ist, wie der chemische Charakter der verwendeten Farbstoffe.

Die Mehrzahl der Farbstoffe zeigt in ihren wässerigen oder alkoholischen Lösungen im Spektroskop einen oder mehrere charakteristische Absorptionsstreifen (s. Chlorophyll).

Alkannin: $C^{15}H^{14}O^{4}$ nach Carnelutti und Nasini (Alkannarot, Anchusin, Anchusasäure, Pseudoalkannin), welches in der Wurzel von *Anchusa tinctoria* enthalten ist (5 bis 6 Proz.), wird aus derselben dargestellt, indem man die Wurzel mit Petroleumäther extrahiert, den Auszug durch Destillation von dem Lösungsmittel befreit, den Rückstand in verdünnter Kalilauge löst, die indigblaue, filtrierte Lösung mit Äther, der eine zwiebelrot gefärbte Substanz aufnimmt, ausschüttelt und aus der alkalischen Flüssigkeit alsdann den Farbstoff durch Einleiten von CO^{2} abscheidet. Der entstandene Niederschlag wird zur weiteren Reinigung abermals in Kalilauge gelöst, hierauf von neuem durch CO^{2} oder besser durch Salzsäure abgeschieden, alsdann gesammelt, ausgewaschen, in Äther gelöst und die Lösung endlich verdunstet. Das Alkannin bildet eine dunkel braunrote, leicht zerreibliche, metallisch glänzende Masse, welche unter 100° erweicht, ohne einen bestimmten Schmelzpunkt zu haben. In Wasser ist es unlöslich, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln, auch in fetten Ölen, löst es sich mit schön roter Farbe, wenn auch nicht gerade leicht, auf. Am besten wird es von Chloroform und Eisessig gelöst. Von Ammoniak und wässerigen Ätzalkalien wird es mit schön blauer Farbe leicht gelöst. Auch mit den ätzenden alkalischen Erden geht es blaue, in Wasser jedoch wenig lösliche Verbindungen ein. Die alkoholische Alkanninlösung wird durch Bleiessig, nicht durch Bleizucker, graublau, durch ammoniakalische Chlorbaryumlösung blau, durch Zinnchlorür carmoisinrot und durch Quecksilberchlorid fleischfarben gefällt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Alkannin mit amethystroter Farbe. Von konzentrierter Salpetersäure wird es zu Oxalsäure und Bernsteinsäure oxydiert. Durch längeres Kochen seiner alkoholischen Lösung wird das Alkannin zersetzt; es scheidet sich Alkannagrün als ein schwarzgrüner, in Alkohol und Äther mit grüner Farbe löslicher Stoff ab. Beim Erhitzen mit Zinkstaub liefert das Alkannin Methylanthracen: $C^{14}H^{9}.CH^{3}$ (Liebermann, Römer).

Nach Gawalowski enthält die Alkannawurzel zwei Farbstoffe, von denen der eine, die Anchusasäure: $C^{30}H^{40}O^{7}$ (?), durch Petroleumbenzin, der andere, die Alkannasäure: $C^{30}H^{28}O^{8}$ (?), durch darauffolgende Behandlung mit Alkohol oder mit Äther extrahiert werden soll.

Das käufliche Alkannin, welches zum Rotfärben von Öl und Fett Verwendung findet, ist eine harz- oder salbenartige Masse, die durch Erschöpfen der Alkannawurzel mit Petroleumäther und Abdestillieren des Lösungsmittels erhalten wird.

Als **Aspergillin** wird von Linossier der schwarze Farbstoff bezeichnet, welcher in den Sporen von *Aspergillus niger* enthalten ist. Dieser Farbstoff läßt sich jenen Sporen durch Digestion mit schwach ammoniakhaltigem Wasser entziehen und sich alsdann aus dieser Lösung durch Salzsäure wieder abscheiden. Das Aspergillin bildet ein schwarzes, amorphes Pulver, welches in Wasser und sonstigen neutralen Lösungsmitteln fast unlöslich, in verdünnter Alkalilösung dagegen leicht löslich ist. In seinem Verhalten zeigt es eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Hämatin (s. dort).

Baumwollensamenölblau: $C^{17}H^{24}O^4$, bildet sich bei 5- bis 6-stündigem Erwärmen des fetten Baumwollensamenöls (s. S. 724) mit 3 bis 4 Proz. konzentrierter Schwefelsäure (Kuhlmann). Nach dem Vermischen der Schwefelsäurelösung mit Wasser scheidet sich der Farbstoff in blauschwarzen Flocken ab, die durch Waschen mit Wasser und Petroleumäther gereinigt werden. Der Farbstoff bildet eine amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn ohne Zersetzung mit Purpurfarbe.

Bixin: $C^{28}H^{34}O^5$ nach Etti, Zwick, Heiduschka und Riffart; nach Hasselt $C^{29}H^{34}O^5$ (Orellin, Orleanrot), findet sich im Orlean, einem Farbenmaterial, welches aus dem Mark oder dem zerriebenen Fruchtfleisch dargestellt wird, das die Fruchtkapsel des in Ost- und Westindien wild wachsenden Orleanbaumes, *Bixa Orellana*, anfüllt. Zur Gewinnung des Orleans werden die Früchte entschält, das Mark und die darin eingebetteten Samen mit Wasser zerrieben, die Masse 8 bis 10 Tage der Gärung überlassen, alsdann durch Siebe koliert und nach dem Absetzen der breiige rote Bodensatz zu einer teigigen Masse eingedampft. Zur Darstellung des Bixins digeriert man nach Zwick 1,5 kg des käuflichen, von Blättern gereinigten Orleans bei 80° mit 2,5 kg Alkohol von 80 Proz. unter Zusatz von 150 g calcinierter Soda, filtriert warm, preßt den Rückstand zwischen erwärmten Platten und zieht denselben nochmals mit $1^1/_2$ kg Alkohol von 60 Proz. heiß aus. Die miteinander gemischten Auszüge werden mit $^1/_2$ Vol. Wasser versetzt und mit konzentrierter Sodalösung vollständig ausgefällt. Der aus Bixinnatrium: $C^{28}H^{33}NaO^5 + 2\,H^2O$, bestehende kristallinische Niederschlag wird alsdann abgepreßt, in Alkohol von 60 Proz. bei 70 bis 80° gelöst und die filtrierte Lösung abermals mit Wasser und Sodalösung ausgefällt. Das derartig gereinigte Bixinnatrium wird mit verdünntem Alkohol zum Brei angerieben, mit starker Salzsäure zersetzt, das ausgeschiedene Bixin gesammelt, ausgewaschen und getrocknet.

Einfacher läßt sich das Bixin nach Heiduschka und Riffart gewinnen, wenn man den bei möglichst niedriger Temperatur getrockneten Orlean mit Chloroform extrahiert, die Chloroformlösung abdestilliert und den Rückstand aus Eisessig umkristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann mit Aceton und hierauf mit Alkohol und Äther zu waschen.

Das Bixin bildet dunkelrote, metallglänzende, bei 189° schmelzende, mikroskopische Blättchen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind. Von kochendem Alkohol und von Chloroform, sowie von Pyridin wird es in reichlicherer Menge gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit kornblumenblauer Farbe; verdünnt man die Lösung mit Wasser, so scheidet sich ein schmutzig dunkelgrüner Niederschlag ab. Dieses Verhalten dient zur Erkennung von Orlean und von Bixin. Konzentrierte Salpetersäure, ebenso Kaliumpermanganat führen das Bixin in Oxalsäure über. Beim Erhitzen auf 200° im Wasserstoffstrome spaltet sich aus dem Bixin 1 Mol. Meta-Xylol ab (van Hasselt), beim Glühen mit Zinkstaub liefert es Meta-Xylol, Meta-

Äthyltoluol und ein bei 270 bis 280° siedendes Öl: $C^{14}H^{14}$ (Etti). Das Bixin trägt den Charakter einer schwachen Säure: $C^{27}H^{30}O^{3}(OCH^{3})(OH)$; die Natrium-, Kalium- und Ammoniumverbindung ist kristallinisch, das Calcium- und Baryumsalz amorph und in Wasser unlöslich. Die alkoholische Lösung des Bixins wird durch die meisten Metallsalze gefällt.

Bei der Einwirkung von überschüssiger Kalilauge auf das Bixin entsteht das Dikaliumsalz des Norbixins: $C^{27}H^{30}O^{3}(OK)^{2}$, aus welchem durch Salzsäure das Norbixin: $C^{27}H^{30}O^{3}(OH)^{2}$, als eine hellrote, kristallinische Masse ausgeschieden wird. Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Essigsäure geht das Bixin in Dihydrobixin: $C^{28}H^{36}O^{5}$, über; orangefarbene, bei 200,5° schmelzende Kristalle (van Hasselt). In Chloroformlösung addiert das Bixin 10 Atome Brom bzw. Chlor.

Die Filtrate von rohem Bixinnatrium enthalten noch einen amorphen, gelbroten Farbstoff — amorphes Bixin —, welcher auf Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Dasselbe verhält sich dem kristallinischen Bixin sehr ähnlich, verkohlt jedoch oberhalb 200°, ohne vorher zu schmelzen.

Blumenfarbstoffe. Die Natur der Farbstoffe, welche die zum Teil prachtvollen Farben der Blumen bedingen, ist bis jetzt nur sehr wenig bekannt. Es ist unbekannt, ob alle gleichfarbigen Blumen denselben Farbstoff enthalten, oder ob die verschiedenen Farben vielleicht nur Modifikationen oder Umsetzungsprodukte eines und desselben Grundstoffes sind. Die Blumenfarbstoffe kommen nur selten in fester Form, d. h. in Gestalt von kleinen, gefärbten Körnchen in den betreffenden Blumen vor, meist sind sie gelöst im Zellsafte in denselben enthalten. Durch Wasser oder Alkohol, weniger durch Äther können sie den Blumen entzogen werden.

Als Anthocyan, Anthocyanin, Cyanin, Blumenblau, faßt man eine Anzahl von blauen und blauvioletten, besonders in belichteten Pflanzenteilen häufig vorkommenden Farbstoffen zusammen, welche im Zellsaft gelöst sind. Die chemische Kenntnis dieser anscheinend sehr verschiedenartigen Farbstoffe ist ebenso wie die Kenntnis der biologischen Bedeutung derselben für die Pflanze eine sehr lückenhafte. Die Anthocyanpigmente scheinen den Charakter schwacher Säuren zu tragen, jedoch ist es zweifelhaft, ob dieselben zu den Glycosiden oder zu den Gerbstoffen in Beziehung stehen. Das Anthocyan, welches vielleicht identisch mit dem blauen Farbstoff mancher Beeren und Früchte ist, findet sich in den blauen Blumenblättern der Kornblumen, Veilchen, Iris, Rittersporne, Gentianen usw. Um das Anthocyan zu gewinnen, zieht man jene Blumen mit heißem Alkohol aus, verdampft die Lösung bei Luftzutritt, extrahiert den Rückstand mit Wasser und fällt den Auszug mit Bleizucker. Der grüne Niederschlag wird hierauf in Wasser suspendiert, durch $H^{2}S$ zerlegt, das Filtrat verdunstet, der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen und aus der Lösung der Farbstoff durch Äther gefällt. Das Anthocyan bildet amorphe, blaue Flocken, welche sich in Wasser und Alkohol, nicht dagegen in Äther lösen. Schweflige Säure und naszierender Wasserstoff entfärben die blaue Lösung; bei Luftzutritt wird jedoch der Farbstoff regeneriert. Säuren färben das Blumenblau rot, Alkalien grün. Außer mit Blei geht es auch mit Calcium, Baryum und Strontium grüne, in Wasser unlösliche Verbindungen ein (Frémy, Marquart, Filhol, Wigand, Overton u. a.).

Der blaue Farbstoff der Veilchen, der Iris usw. dient bisweilen als Reagens auf Säuren und auf Basen.

Dem blauen Blumenfarbstoff scheinen die roten und violetten Blumenfarbstoffe nahe verwandt zu sein; letztere bestehen vielleicht zum Teil aus Anthocyan, welches nur durch Säuren mehr oder minder stark

gerötet ist, gemengt mit diesem oder jenem anderen Pflanzenfarbstoff. So scheinen z. B. die scharlachroten Blumen ein Gemenge von gerötetem Anthocyan mit Xanthin oder Xantheïn zu enthalten.

Anthoxanthin, Xanthin, Xantheïn, Blumengelb, kommt in den Pflanzen als ein gelber, chemisch wenig bekannter Farbstoff in verschiedenen Formen vor, nämlich gelöst im Zellsaft, gebunden an eine ölartige Substanz (der Farbstoff erscheint daher in Gestalt gelber Tröpfchen) und gebunden, ähnlich dem Chlorophyll, an eine protoplasmaartige Masse (Marquart, Frémy, Cloëz, Filhol, Pringsheim, Hansen, Immendorff, Prantl, Tschirch u. a.). Das Xanthin (Luteïn) wird den Blüten von *Helianthus annuus* durch Alkohol entzogen. Es bildet eine gelbe, harzartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther ist. Durch Säuren wird es grün und indigblau gefärbt; es verhält sich somit ebenso wie das Xanthophyll der gelben Blätter, mit dem es vielleicht identisch oder nahe verwandt ist. Das Xantheïn (Anthochlor), welches durch Behandlung gelber Dahlienblätter mit Alkohol gewonnen wird, bildet eine gelbe, in Wasser, Alkohol und Äther lösliche Masse. Durch Säuren wird es nicht grün und blau gefärbt. Durch Alkalien wird es gebräunt. Ob das gelbe Helichrysin der neuholländischen und anderer Strohblumenarten (*Helichrysum bracteatum*, *H. arenarium* usw.) in Beziehung zu dem Xantheïn steht, ist vorläufig unbekannt (Rosoll).

Ein Teil der gelbroten und roten Farbstoffe der Blätter und anderer Pflanzenteile scheint mit dem Carotin (s. dort) verwandt, vielleicht sogar damit identisch zu sein.

Als Antholeucin oder Blumenweiß ist nach Marquart ein wenig gefärbter, aus weißen und blaßgelben Blumen extrahierter Stoff bezeichnet worden, der durch Alkalien gelb gefärbt, durch Säuren wieder entfärbt wird. Durch Bleisalze wird er gelb gefällt.

Brasilin: $C^{16}H^{14}O^5$ oder $C^{16}H^{10}O(OH)^4$, ist in dem Holz von *Caesalpinia echinata* und *C. brasiliensis* (Rot-, Fernambuk-, Brasilienholz) — Chevreul —, sowie, neben dem in farblosen Blättchen kristallisierenden Sapanin: $C^{12}H^{10}O^4 + 2\,H^2O$, in dem Holze von *Caesalpinia Sapan* (Sapanholz) enthalten (Bolley). Zur Darstellung desselben bedient man sich am geeignetsten der aus Brasilin und Brasilinkalk bestehenden Krusten, welche sich bei der Aufbewahrung des käuflichen Brasilienholzextraktes ausscheiden (Kopp). Man löst dieselben zu diesem Zwecke in kochendem, 5 bis 10 Proz. Alkohol enthaltendem Wasser unter Zusatz von etwas Zinkstaub und etwas Salzsäure. Je nach der Konzentration scheiden sich aus der filtrierten Flüssigkeit kompakte, durchsichtige, bernsteingelbe, 1 Mol. H^2O enthaltende Kristalle, oder weiße, seidenglänzende, $1\frac{1}{2}$ Mol. H^2O enthaltende Nadeln ab. In Wasser, Alkohol und Äther ist das Brasilin löslich. Auf Zusatz einer Spur Ammoniak, Ätzkali oder Ätzbaryt färben sich die Lösungen intensiv carminrot. Das Brasilin besitzt einen süßen, hintennach bitterlichen Geschmack. Konzentrierte Salpetersäure verwandelt es in Trinitroresorcin. Bei der trockenen Destillation und beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es, neben anderen Stoffen, Protocatechusäure und Resorcin (Herzig). Chlor- und Bromwasser scheiden aus wässeriger Brasilinlösung gelbes, amorphes Dichlor- und Dibrombrasilin ab. Bei der Einwirkung von Bromdampf auf Brasilin entsteht Tetrabrombrasilin: $C^{16}H^{10}Br^4O^5$, in blaßroten, feinen Nadeln. Auch durch Einwirkung von Brom auf Brasilin in Eisessig lassen sich bromreichere Substitutions- und Additionsprodukte des Brasilins gewinnen (Schall, Dralle). Versetzt man eine heiße, wässerige Lösung des Brasilins (3 Tle. Brasilin, 300 Tle. Wasser) mit einer alkoholischen Jodlösung (2 Tle. Jod,

20 Tle. Alkohol), so scheiden sich alsbald flimmernde Blättchen von Brasileïn: $C^{16}H^{12}O^5 + H^2O$, aus (Liebermann, Burg). Letzteres bildet rötlichbraune, glänzende, rhombische Kriställchen, die sich kaum in Wasser, leicht in Ätzalkalien mit purpurroter Farbe lösen. Die gleiche Verbindung entsteht, wenn eine alkalische Brasilinlösung 24 bis 48 Stunden an der Luft steht, oder wenn ätherische Brasilinlösung $1\frac{1}{2}$ Tage mit wenig konzentrierter Salpetersäure in Berührung bleibt. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor geht das Brasilin in dunkelbraunes, amorphes Brasinol: $C^{16}H^{14}O^4$, über (Wiedemann).

In dem Brasilin sind vier Hydroxylgruppen enthalten, deren Wasserstoffatome durch Alkohol- und durch Säureradikale ersetzt werden können. Trimethylbrasilin: $C^{16}H^{11}O^2(O.CH^3)^3$, aus Brasilin durch Erhitzen mit Dimethylsulfat oder mit Jodmethyl und Natriumäthylat dargestellt, bildet farblose, monokline, bei 138 bis 139° schmelzende Kristalle, Tetramethylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.CH^3)^4$, bei weiterer Methylierung entstehend, Blättchen, die bei 138° schmelzen (Schall, Herzig). Tetraacetylbrasilin: $C^{16}H^{10}O(O.C^2H^3O)^4$, durch Erhitzen von Brasilin mit Essigsäureanhydrid auf 130° dargestellt, kristallisiert in atlasglänzenden, bei 149 bis 151° schmelzenden Nadeln (Liebermann, Burg). Wird Trimethylbrasilin mit $KMnO^4$ oxydiert, so entstehen verschiedene Säuren, unter denen sich Brasilinsäure: $C^{19}H^{18}O^9$ (Schmelzp. 208°), Brasilsäure: $C^{12}H^{12}O^6$ (Schmelzp. 129°), und Metahemipinsäure (s. S. 1740) findet. Bei der Oxydation mit Chromsäure geht das Trimethylbrasilin in Trimethylbrasilon: $OH.C^{16}H^8O^2(O.CH^3)^3$, über; farblose, zunächst bei 150 bis 160° schmelzende Nadeln. Das geschmolzene Trimethylbrasilon wird bei 160 bis 170° wieder fest, um dann bei 197° von neuem zu schmelzen. Durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure geht das Trimethylbrasilon in das wenig beständige Tetraoxybrasan: $C^{16}H^{10}O^5$, über, aus welchem durch Erhitzen mit Zinkstaub Brasan: $C^{16}H^{10}O$, Phenylen-Naphtylenoxyd, erhalten wird; farblose, blättrige, bei 202° schmelzende Kristalle (Herzig, Perkin, Kostanecki u. a.).

Die Konstitution des Brasilins: $C^{16}H^{10}O(OH)^4$, ist bisher noch nicht sicher ermittelt, jedoch steht dasselbe in direkter Beziehung zu dem Hämatoxylin: $C^{16}H^9O(OH)^5$.

Butin: $C^{15}H^9O^2(OH)^3$, ist die Grundsubstanz eines damit isomeren, als **Buteïn:** $C^{15}H^9O^2(OH)^3$, bezeichneten gelben Farbstoffs. Das Butin findet sich in den Blüten von *Butea frondosa*, einer baumartigen, in Indien heimischen Papilionacee. Zur Darstellung des Butins werden die Blüten mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, alsdann wird das heiße Filtrat 12 Stunden lang beiseite gesetzt, die ausgeschiedene teerartige Masse hierauf abfiltriert und die etwas eingeengte Flüssigkeit einige Tage an einen kühlen Ort gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind zu sammeln und schließlich aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren.

Das Butin bildet farblose, bei 224 bis 226° schmelzende Nadeln, welche schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Das aus heißem Wasser umkristallisierte Butin scheidet sich in hellgelben, 2 Mol. H^2O enthaltenden Blättchen aus. Durch Kochen mit Kalilauge und darauffolgendes Ansäuern der Lösung geht das Butin in Buteïn über. Umgekehrt kann das Buteïn mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung wieder in Butin verwandelt werden.

Das Buteïn kristallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, 1 Mol. H^2O enthaltenden, orangeroten Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefern Butin und Buteïn Protocatechusäure und Resorcin, beim Kochen mit Kalilauge von 50 Proz. Protocatechusäure und Resacetophenon (s. S. 1141).

Der Buteïntrimethyläther: $C^{15}H^{9}O^{2}(O.CH^{3})^{3}$, entsteht durch Einwirkung von Methyl-Resacetophenon (s. S. 1142) auf Veratrumaldehyd (siehe S. 1139) bei Gegenwart von alkoholischer Kalilauge. Wird der Buteïntrimethyläther dann mit Schwefelsäure in alkoholischer Lösung gekocht, so resultiert Butin (A. G. Perkin, Hummel).

Carminsäure: nach Liebermann $C^{22}H^{22}O^{13}$ (Carminrot, Methyl-Dioxy-α-Naphtochinonhydrat), kommt zu 9 bis 10 Proz. vor in der Cochenille, den getrockneten Weibchen einer in Mexiko heimischen, in West- und Ostindien, sowie auf Java gezüchteten Schildlaus, *Coccus cacti*, welche auf verschiedenen Arten der Gattung *Opuntia* lebt. Ob die Carminsäure auch in *Coccus ilicis* (Kermes) und anderen Coccusarten vorkommt, ist zweifelhaft. Dieselbe ist zuerst, jedoch unrein, von Pelletier und Caventou dargestellt und später von Warren de la Rue, Liebermann, van Dorp, Will, Schunck, Marchlewski, v. Miller, Rhode, Dimroth u. a. näher untersucht worden. Im Pflanzenreiche scheint Carminsäure sich in den Blüten von *Monarda didyma* zu finden (Belhomme). Zur Darstellung der Carminsäure kocht man 3 Tle. zerriebener Cochenille mit 120 Tln. Wasser 20 Minuten lang, koliert die Flüssigkeit, dekantiert sie nach dem Absetzen und fällt sie noch heiß mit einer nicht überschüssigen Lösung von Bleizucker in essigsaurem Wasser (auf 6 Tle. Bleizucker 1 Tl. Essigsäure) aus. Der voluminöse Niederschlag wird gesammelt, mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Quecksilberchloridlösung nur noch schwach opalisiert, hierauf in Wasser suspendiert und durch $H^{2}S$ zerlegt. Die vom Schwefelblei abfiltrierte Flüssigkeit, welche neben Carminsäure noch Phosphorsäure und eine stickstoffhaltige Substanz enthält, wird zur weiteren Reinigung von $H^{2}S$ befreit, von neuem mit essigsaurer Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, abermals mit $H^{2}S$ zersetzt, das Filtrat bei höchstens 38^{0} eingedampft und der Rückstand schließlich im Vakuum ausgetrocknet. Von der auf diese Weise erhaltenen Säure werden $^{7}/_{8}$ in siedendem, absolutem Alkohol gelöst, diese Lösung mit carminsaurem Blei (aus dem letzten $^{1}/_{8}$ der rohen Säure dargestellt) zur Entfernung der Phosphorsäure digeriert, das Filtrat zur Abscheidung von Unreinigkeiten mit etwas Äther versetzt und endlich nach abermaliger Filtration die Lösung verdunstet. Der Rückstand ist schließlich im Vakuum zu trocknen.

Die Carminsäure bildet eine purpurbraune, nach dem Zerreiben schön rote, amorphe Masse, welche in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich ist, sich in Äther aber nur wenig löst. Die alkoholische Lösung der reinen Säure wird durch Äther nicht gefällt. Durch Fällen der alkoholischen Carminsäurelösung mit Chloroform oder Benzol resultiert ein körniger, feurigroter Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Chloroform oder Benzol und darauffolgendem Trocknen sich wieder in absolutem Alkohol auflöst. Läßt man alsdann letztere Lösung langsam verdunsten, so scheidet sich kristallisierte Carminsäure in kleinen, roten Prismen aus (Schunck, Marchlewski). Auch durch Lösen der amorphen Carminsäure in 4 Tln. Wasser, Eintragen dieser Lösung in die vierfache Menge Eisessig und Verdunsten dieser Mischung über Schwefelsäure läßt sich kristallisierte Carminsäure gewinnen (v. Miller, Rhode). Wird die wässerige Lösung der Carminsäure mit Tierkohle geschüttelt, so verschwindet die rote Färbung und schwillt die Tierkohle zugleich zu einer gelatinösen Masse auf. Beim Erhitzen zersetzt sich die Carminsäure oberhalb 136^{0}. Die wässerige Lösung erleidet an der Luft keine Veränderung; durch nascierenden Wasserstoff wird sie entfärbt, jedoch tritt die Färbung beim Stehen an der Luft sehr bald wieder ein. Von kalter, konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure wird die

Carminsäure ohne merkliche Zersetzung gelöst. Erhitzt man dagegen 1 Tl. Carminsäure mit 25 Tln. konzentrierter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden lang auf 130 bis 140⁰, so wird neben Ruficoccin: $C^{16}H^{10}O^{6}$, eine schwarze, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Verbindung $C^{32}H^{20}O^{13}$ gebildet.

Das Ruficoccin, welches sich beim Verdünnen des durch Einwirkung von Schwefelsäure erhaltenen violetten Reaktionsproduktes mit Wasser abscheidet und dem getrockneten Niederschlag durch kochenden Alkohol entzogen werden kann, ist ein ziegelrotes, in Wasser und Äther wenig, in Alkohol leicht lösliches Pulver. Von Ätzalkalien wird es mit brauner, von konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe gelöst.

Bei der Oxydation der Carminsäure mit Kaliumpersulfat in alkalischer Lösung (bei gewöhnlicher Temperatur) wird Cochenillesäure und α-Coccinsäure gebildet, welche dem Reaktionsprodukt durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden können. Beim Umkristallisieren des Ätherverdampfungsrückstandes aus siedendem Wasser scheidet sich die α-Coccinsäure aus, während die leichter lösliche Cochenillesäure in der Mutterlauge verbleibt.

Die Cochenillesäure: $C^{10}H^{8}O^{7}$ oder $C^{6}H(CH^{3})(OH)(CO.OH)^{3}$, bildet weiße, bei 224 bis 225⁰ schmelzende Nadeln, die beim Erhitzen mit Wasser auf 200⁰ in Meta-Kresotinsäure: $C^{6}H^{3}(CH^{3})(OH)CO.OH$ (s. S. 1186), übergehen. Wird die Cochenillesäure direkt auf 250 bis 260⁰ erhitzt, so geht sie unter Abspaltung von CO^{2} und $H^{2}O$ in das Anhydrid der β-Coccinsäure über.

Die β-Coccinsäure: $C^{9}H^{8}O^{5}$ oder $C^{6}H^{2}(CH^{3})(OH)(CO.OH)^{2}$, bildet leicht lösliche, bei 156⁰ schmelzende, farblose Kristalle.

Die α-Coccinsäure: $C^{9}H^{8}O^{5}$ oder $C^{6}H^{2}(CH^{3})(OH)(CO.OH)^{2}$, Oxyuvitinsäure, bildet feine, bei 293⁰ schmelzende, farblose Nadeln (Liebermann, Voßwinkel).

Wird die Carminsäure bei 0⁰ mit $KMnO^{4}$ in schwefelsaurer Lösung oxydiert und das Reaktionsprodukt dann mit Äther ausgeschüttelt, so resultiert ein Naphtochinonderivat, das Carminazarin: $C^{12}H^{8}O^{7}$. Dasselbe kristallisiert aus heißem Wasser mit 4 Mol. $H^{2}O$ in granatroten Nadeln, die sich bei 240 bis 250⁰ zersetzen. Die wässerige Lösung färbt sich auf Zusatz von wenig Kalilauge blaurot, durch einen Überschuß an Kalilauge blaugrün. Das Carminazarin läßt sich in Cochenillesäure überführen (Dimroth).

Durch Einwirkung von Mangansuperoxyd auf eine essigsaure, auf —4⁰ abgekühlte Carminsäurelösung, verschwindet die Rotfärbung derselben, unter Bildung einer chinonartigen Verbindung, dem Carminochinon. Durch Einleiten von SO^{2} in das Reaktionsprodukt wird die Carminsäure, ähnlich der Umwandlung eines Chinons, in das entsprechende Hydrochinon (siehe S. 1113) regeneriert (Dimroth).

Wird Carminsäure mit Salpetersäure von 1,37 bis 1,40 spez. Gew. gekocht, so wird Oxalsäure und Nitrococcussäure: $C^{8}H^{5}(NO^{2})^{3}O^{3} + H^{2}O$ (Trinitrokresotinsäure), gebildet. Letztere kristallisiert in weißen, glänzenden, bei 170 bis 180⁰ unter Zersetzung schmelzenden Schuppen, welche in Wasser, Alkohol und Äther mit gelber Farbe löslich sind. Mit Wasser auf 180⁰ erhitzt, zerfällt sie in CO^{2} und Trinitrometakresol: $C^{6}H(CH^{3})(NO^{2})^{3}.OH$ (Schmelzp. 105 bis 106⁰). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird die Carminsäure kaum verändert; eine Spaltung derselben in Carminrot und einen zuckerartigen Stoff, wie man früher annahm, findet hierbei nicht statt. Das sogenannte Carminrot ist identisch mit der Carminsäure. Wird die Carminsäure dagegen mit Wasser auf 200⁰ erhitzt, so geht sie in ein in Wasser unlösliches, in Alkohol leicht lösliches, rotes Pulver, das Ruficarmin: $C^{16}H^{12}O^{6}$, über.

Kocht man eine mit überschüssigem Brom versetzte Lösung von 10 Tln. Carminsäure in 100 Tln. Essigsäure von 50 Proz. bis zur Verjagung des Broms, so scheiden sich beim Erkalten gelbe, beim Umkristallisieren aus Alkohol farblos werdende, nadelförmige Kristalle von α-Bromcarmin: $C^{10}H^4Br^4O^3$, aus (Schmelzp. 247 bis 248°). Aus dem Filtrat resultiert durch Zusatz von Wasser β-Bromcarmin: $C^{11}H^5Br^3O^4$, welches sich durch Umkristallisieren in glänzende, bei 232° schmelzende Nadeln verwandeln läßt.

Das α-Bromcarmin ist ein Derivat des Indons: $C^6H^4<^{CO}_{CH}>CH$, einer dem Inden (s. S. 1233) nahestehenden, in goldgelben, bei 90 bis 91° schmelzenden Nadeln kristallisierenden Verbindung, das β-Bromcarmin ein Abkömmling des Naphtochinons (s. S. 1244). Wird α-Bromcarmin kurze Zeit mit starker Kalilauge gekocht, die Lösung durch Salzsäure zerlegt und der Niederschlag aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, so resultiert α-Oxybromcarmin: $C^{10}H^6Br^2O^5 + H^2O$, welches farblose, bei 207 bis 208° unter Zersetzung schmelzende Kristalle bildet (v. Miller, Rhode).

Beim Schmelzen von Carminsäure mit Kalihydrat wird Oxalsäure, Bernsteinsäure und Coccinin: $C^{14}H^{12}O^5$ oder $C^{16}H^{14}O^6$, gebildet [nach Dimroth möglicherweise Methyl-Tetraoxynaphtalin: $C^{11}H^{10}O^4$ oder $C^{10}H^3(CH^3)(OH)^4$]. Letzteres kristallisiert aus wässerigem Alkohol in gelben Blättchen, welche unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther sind. Diese Lösungen absorbieren Sauerstoff und nehmen hierdurch grüne und zuletzt purpurrote Farbe an. Die Lösung des Coccinins in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich beim Erwärmen oder auf Zusatz von etwas Braunstein indigblau.

Durch Erhitzen mit Zinkstaub liefert die Carminsäure und das Ruficoccin einen bei 188° schmelzenden Kohlenwasserstoff: $C^{16}H^{12}$. Die Carminsäure trägt den Charakter einer schwachen Säure. Die Salze derselben sind jedoch wenig beständig und daher kaum von konstanter Zusammensetzung darstellbar. Ätzalkalien färben die wässerige Lösung purpurrot; in der alkoholischen Lösung erzeugen sie purpurrote Niederschläge. Die ätzenden alkalischen Erden rufen purpurfarbige, Tonerdesulfat und etwas Ammoniak schön carminrote Fällungen hervor. Auch die Salze der meisten Schwermetalle bewirken rote Niederschläge.

Die Carminsäure dient zum Färben anatomischer Präparate; in Verbindung mit Tonerde und Kalk findet die Carminsäure als Carmin, in ammoniakalischer Lösung als rote Tinte Verwendung.

Carmin. Die genauen Vorschriften zur Darstellung der Carmine werden von den Fabrikanten gewöhnlich geheim gehalten. Zur Darstellung dieser feurigen, hochroten Farbe kocht man Cochenille unter Zusatz von etwas Alaun oder von Alaun und Weinstein aus und läßt die klare Abkochung in flachen Porzellangefäßen an der Luft stehen. Der nach einigen Tagen ausgeschiedene, höchst fein verteilte Farbstoff wird alsdann gesammelt und getrocknet. Aus der abgegossenen Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit noch eine geringere Sorte von Carmin ab. Zur besseren Abscheidung des Carmins wird bisweilen ein Zusatz von Eiweiß oder Hausenblase gemacht. Der eiweißhaltige Carmin ist schwer zerreibbar, während der mit Hausenblase bereitete leicht zerreibbar ist und daher als Schminke, sowie in der Blumenfabrikation Anwendung findet. Die Schönheit des Carmins hängt ab von der Qualität der Cochenille und von der Sorgfalt, welche bei der Bereitung obwaltete. Die gute Beschaffenheit des Carmins ergibt sich einesteils durch die feurigrote Farbe, anderenteils durch die möglichst vollständige Löslichkeit in ammoniakhaltigem Wasser. Der in letzterem Falle sich all-

mählich bildende Absatz bestehe, abgesehen von einer geringen Menge Kalk und vielleicht etwas Zinnoxyd, nur aus Aluminiumhydroxyd; er sei frei von Stärke, Kreide, Gips, Ton usw. Nach Liebermann enthielt ein als Carminnakarat bezeichneter Carmin 17 Proz. Wasser, 3,07 Proz. Stickstoff, entsprechend 20 Proz. Eiweißstoffen, 7 Proz. Asche und 56 Proz. Farbstoff. S. Feitler fand sogar 20,5 Proz. Wasser, 7,1 Proz. Asche und 4,3 Proz. Stickstoff.

Die sogenannten Carminlacke, welche sich im Handel als Carminlack, Florentiner-, Venetianer-, Wiener-, Münchener-, Pariser-, Kugellack usw. finden, sind Verbindungen von Carminsäure mit Tonerde oder Zinnoxyd, meistens gemengt mit überschüssigem Tonerde- oder Zinnoxydhydrat. Zu ihrer Darstellung werden die Cochenillerückstände von der Carmindarstellung oder geringere Sorten von Cochenille mit Alaunlösung ausgekocht und die Abkochung nach weiterem Zusatz von Alaun oder von Zinnsalz mit Alkalicarbonat gefällt. Zur Prüfung auf beigemengte Farbholzlacke kocht man nach Fehling den zu untersuchenden Carminlack mit wenig Wasser und fügt etwas Eisenchlorid zu. Die Farbe geht hierdurch in ein schmutziges Rotbraun über, wird jedoch auf Zusatz von Oxalsäure wieder rot; Farbholzlacke nehmen hierbei eine dunkelgelbe Farbe an.

Die getrockneten Weibchen von *Coccus ilicis*, welche in Südfrankreich, Spanien und Portugal, besonders auf der Stein- und Kermeseiche, *Quercus coccifera*, leben und als Kermes zum Färben dienen, scheinen neben einem gelben Farbstoff eine der Carminsäure ähnliche Verbindung zu enthalten. Nach R. Heise enthält die Kermesschildlaus zwei Farbstoffe, einen kristallisierbaren rotgelben und einen braunen, amorphen, die beide in Äther löslich sind und sich durch ihr Verhalten gegen Fällungsmittel und durch ihr Spektrum von den Cochenillefarbstoffen etwas unterscheiden.

Carotin: $C^{40}H^{56}$ nach Willstätter, Caroten, findet sich neben Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ (?) (s. S. 741), in der Wurzel der kultivierten Mohrrübe, *Daucus Carota* (Wackenroder, 1832), in den Tomaten, sowie als ein Begleiter des Chlorophylls in den Blättern und Früchten sehr vieler Pflanzen (Arnaud). Auch in Algen und Pilzen kommt das Carotin häufig vor (Zopf). Ob jedoch die Carotine verschiedenen Ursprungs sämtlich identisch sind, ist bisher nicht bewiesen. Zurzeit ist von Willstätter nur ermittelt, daß das Carotin der Brennesselblätter mit dem von Husemann und von Arnaud aus der Mohrrübe dargestellten Carotin identisch ist. Das **Lycopin,** der rote Farbstoff der Tomate, verhält sich z. B. zwar ähnlich wie das Carotin, ist jedoch damit nicht identisch (Willstätter).

Die biologische Bedeutung des Carotins, welches regelmäßig in den Chloroplasten vorkommt und sich daher in seiner Verbreitung dem Chlorophyll zur Seite stellt, ist unbekannt. Daß das Carotin am Atmungsprozeß der Pflanze beteiligt ist (Arnaud), ist zurzeit nur noch eine Hypothese.

Um das Carotin zu gewinnen, preßt man die zerriebenen Mohrrüben unter Zusatz von etwas Wasser wiederholt aus und fällt die vereinigten Flüssigkeiten mit verdünnter Schwefelsäure und etwas Gerbsäure. Das ausgeschiedene Coagulum, welches außer Eiweiß das Carotin und Hydrocarotin enthält, wird gepreßt und im halbtrockenen Zustande 6 bis 7 mal mit seinem 5- bis 6 fachen Volum Alkohol von 80 Proz. ausgekocht, wodurch Hydrocarotin und Mannit gelöst werden. Der getrocknete Rückstand wird hierauf mit Schwefelkohlenstoff ausgekocht, die blutrote Lösung durch Destillation auf ein kleines Volum gebracht und der Rückstand mit seinem gleichen Volum absoluten Alkohols gemischt, worauf bei ruhigem Stehen das Carotin allmählich auskristallisiert. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich noch

so lange mit kochendem Alkohol von 80 Proz. und hierauf mit heißem, absolutem Alkohol zu waschen, bis letzterer nur noch schwach gefärbt wird (Husemann). Da das auf diese Weise gewonnene Carotin Kristallalkohol in wechselnden Mengen enthält, so ist zur Reindarstellung desselben noch ein Umkristallisieren aus siedendem, leicht flüchtigem Petroleumäther erforderlich (Willstätter).

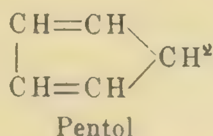
Das Carotin bildet kleine, dunkelrote, samtglänzende oder goldglänzende, bei 167,8° schmelzende Tafeln. In Wasser, ätzenden Alkalien und Säuren ist es unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Äther und Petroleumäther. Von Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Fetten und ätherischen Ölen wird es leicht gelöst. Sehr verdünnte Lösungen des Carotins besitzen eine intensiv gelbe, konzentriertere eine tief orange Färbung. Die Lösung des Carotins in Schwefelkohlenstoff oder auch in anderen Lösungsmitteln nach Zusatz von Schwefelkohlenstoff besitzt, selbst in starker Verdünnung, eine rote Färbung. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit schön purpurblauer Farbe; Wasser scheidet aus dieser Lösung grüne, amorphe Flocken von verändertem Carotin ab. Schwefligsäuregas färbt das Carotin dunkel indigblau, wässerige schweflige Säure dagegen kaffeebraun. Im Licht wird es bald farblos und unkristallisierbar. Auch bei der Aufbewahrung an der Luft tritt im Dunkeln, unter Aufnahme von 25 und mehr Proz. Sauerstoff vollständige Entfärbung ein. Wird die gesättigte ätherische Carotinlösung mit ätherischer Jodlösung versetzt, so scheiden sich allmählich dunkelviolette, kupferartig glänzende Prismen von Carotinjodid: $C^{40}H^{56}J^2$, aus.

Nach Arnaud ist das Carotin (Caroten) identisch mit dem Erythrophyll der Pfirsich- und Sykomorenblätter. Zur Darstellung des Carotins empfiehlt Arnaud, Mohrrüben, die den Winter über gelagert haben, auszupressen, den Saft mit Bleiacetat zu fällen und den getrockneten Niederschlag ebenso wie den Preßrückstand mit Schwefelkohlenstoff zu extrahieren.

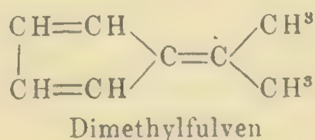
Ob der rot gefärbte, bei 187 bis 188° schmelzende Kohlenwasserstoff $C^{26}H^{16}$ (s. S. 1256), welcher beim Leiten von Fluorendampf über erhitztes Bleioxyd entsteht, zu dem Carotin in Beziehung steht, ist nicht bekannt. Das gleiche gilt von den Kohlenwasserstoffen der Fulvenreihe[1]).

---

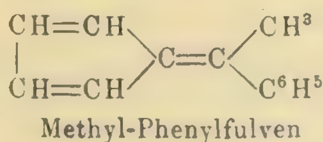
[1]) Als Fulven: C^6H^6 oder CH=CH / CH=CH >C=CH², bezeichnet man einen mit dem Benzol und Dipropargyl (s. S. 1023) isomeren Kohlenwasserstoff, dessen Derivate durch intensiv orangerote bis blutrote Färbungen ausgezeichnet sind. Das Fulven entsteht als ein gelb gefärbtes Öl bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Pentol: C^5H^6, bei Gegenwart von Natriumäthylat. Das Pentol findet sich als eine farblose, bei 41° siedende Flüssigkeit im Vorlauf des Rohbenzols. Das Dimethylfulven ist ein orange, das Methyl-Phenylfulven ein orangerot gefärbtes Öl. Das Diphenylfulven bildet blutrot gefärbte, bei 82° schmelzende, tafelförmige Kristalle. Diese Fulvene entstehen bei der Einwirkung von Aceton bzw. Acetophenon und Benzophenon auf Pentol.



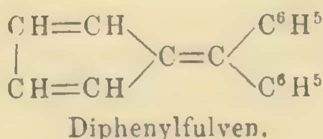
Pentol



Dimethylfulven



Methyl-Phenylfulven



Diphenylfulven.

Hydrocarotin: $C^{18}H^{30}O$ nach Husemann, $C^{26}H^{42}O + H^2O$ nach H. Euler, ist in der Mohrrübe und nach Brimmer in der Angelikawurzel (s. S. 1895) enthalten. Zur Darstellung desselben entfernt man den rotbraunen Schlamm, welcher sich zunächst aus den alkoholischen Auskochungen des aus dem Mohrrübensaft erhaltenen Coagulums abscheidet, und überläßt dann die Flüssigkeit längere Zeit der Kristallisation. Die ausgeschiedenen Kristalle werden durch Auswaschen mit Wasser von beigemengtem Mannit befreit und endlich aus wenig heißem Alkohol umkristallisiert. Es bildet dünne, farblose, glänzende, bei 137,5° schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Äther und Benzol sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit rubinroter Farbe. Das Hydrocarotin scheint ein cholesterinartiger Stoff zu sein (s. S. 741).

Nach H. Euler findet sich in der Mohrrübe noch ein zweiter, phytosterinartiger Stoff, das **Daucosterin:** $C^{26}H^{44}O^4$; mikroskopische, bei 248 bis 260° schmelzende Nädelchen.

Carthamin: $C^{14}H^{16}O^7$, ist neben Safflorgelb: $C^{24}H^{30}O^{15}$, im Safflor, den getrockneten Blumenblättern von *Carthamus tinctorius*, enthalten. Nach Gohde soll dem Carthamin die Formel $C^{13}H^{18}O^4$, dem Safflorgelb die Formel $C^{35}H^{48}O^{20}$ zukommen. Zur Darstellung des Carthamins erschöpft man den Safflor behufs Entfernung des Safflorgelbes mit Wasser, rührt den Rückstand mit Wasser, welches mit 15 Proz. kristallisierter Soda versetzt ist, zum Brei an, preßt die Masse nach einigen Stunden aus und neutralisiert den Auszug nahezu mit Essigsäure. Das Carthamin wird alsdann durch eingelegte Baumwolle niedergeschlagen, die gefärbte Baumwolle nach 24 Stunden herausgenommen, gewaschen, mit 5 proz. Sodalösung digeriert und aus der dunkelgelben Lösung das Carthamin durch Citronensäure gefällt. Die ausgeschiedenen Flocken werden hierauf gesammelt, mit Wasser gewaschen, in starkem Alkohol gelöst und die Lösung verdunstet (Schlieper). Das Carthamin bildet ein dunkelrotes, grünlich schillerndes, amorphes Pulver, welches sich kaum in Wasser und in Äther, leichter in Alkohol löst. Von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit tief gelbroter Farbe leicht gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelbroter Farbe; Wasser scheidet es aus dieser Lösung nicht wieder ab. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Oxalsäure und Paraoxybenzoesäure (Malin).

A. G. Perkin und T. Kametaka erhielten das Carthamin durch Umkristallisieren aus Pyridin in roten, bei 229 bis 230° schmelzenden, pyridinhaltigen Nadeln, die nach dem Trocknen bei 125° der Formel $C^{25}H^{24}O^{12}$ entsprachen. An der Luft nahm das getrocknete Carthamin 2 Mol. H^2O auf. Beim Kochen des Carthamins mit verdünnter Kalilauge wurde Para-Cumarsäure und Para-Oxybenzaldehyd gebildet.

Das **Safflorgelb:** $C^{24}H^{30}O^{15}$, wird aus dem wässerigen Auszug des Safflors (s. oben) gewonnen, indem man ihn mit Essigsäure ansäuert, mit Bleiacetat fällt und aus dem Filtrat durch Zusatz von Ammoniak die Bleiverbindung des Safflorgelbs abscheidet. Letztere wird durch Schwefelsäure zerlegt, die Lösung des Farbstoffs zum Sirup eingedampft und diesem das Safflorgelb durch absoluten Alkohol entzogen. Es bildet eine amorphe, leicht zersetzliche, braungelbe Masse, die in Wasser und Alkohol löslich ist (Schlieper).

Chlorophyll (Blattgrün) ist ein Gemisch von grünen Pigmenten, welches in Form von abgerundeten, mehr oder minder zusammengeballten, bisweilen auch stern- und bandförmigen Massen in den Chloroplasten aller selbständig

assimilierenden und auch einiger schmarotzenden Pflanzen (z. B. *Neottia nidus avis*) vorkommt. Das Chlorophyll ist die Ursache der Grünfärbung der Blätter, welche von allen pflanzlichen Organen davon am meisten enthalten, und anderer grüner Pflanzenteile. Über die Entstehung des Chlorophylls ist nur wenig bekannt; sie ist abhängig von dem Vorhandensein von Magnesium und von Eisen, obschon von letzterem in dem Chlorophyll nichts enthalten ist, von einer gewissen Temperatur und Lichtintensität, sowie besonders von der Einwirkung der gelben Strahlen des Spektrums und der rechts und links davon gelegenen. Die chemische Kenntnis dieses Farbstoffs war bis in die jüngste Zeit noch eine unsichere und lückenhafte, um so mehr, als es unentschieden war, ob es sich bei dem Chlorophyll der verschiedenen Pflanzen nur um ein und denselben oder um verschiedene, vielleicht einander sehr nahestehende grüne Farbstoffe handelte.

Ein bedeutungsvoller Umschwung in der Chlorophyllchemie ist erst seit 1907 durch die umfangreichen, sorgfältigen Untersuchungen von R. Willstätter und seinen Schülern erfolgt. Aus denselben geht zunächst hervor, daß die Chlorophylle verschiedenen Ursprungs Magnesiumverbindungen esterartiger Natur sind, die einesteils in dem komplex gebundenen Magnesium, anderenteils in dem veresterten Alkohol, dem Phytol, übereinstimmen. Dagegen sind die weiteren Spaltungsprodukte des Chlorophylls verschiedener Provenienz voneinander verschieden, obschon sie in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften einander sehr ähnlich sind. Nach dem Vergleich dieser Spaltungsprodukte scheint es, als ob in dem komplexen, stickstoffhaltigen Phytochrominkern, welcher mit dem Phytol verestert ist, sich kleine Unterschiede herausbilden, so daß es vielleicht nicht einen bestimmten Stoff „Chlorophyll", sondern eine Klasse von analogen, einander sehr nahe stehenden Chlorophyllen gibt, die in dem Phytochrominkomplex variieren, während sie im Magnesiumgehalt und in dem damit veresterten Phytol übereinstimmen. Hierbei ist jedoch nicht außer acht zu lassen, daß auch das Alter der Blätter, die Art des Trocknens und der Extraktion derselben, sowie die Versuchsbedingungen der weiteren Behandlung von Einfluß auf die Eigenschaften der Spaltungsprodukte des Chlorophylls sind.

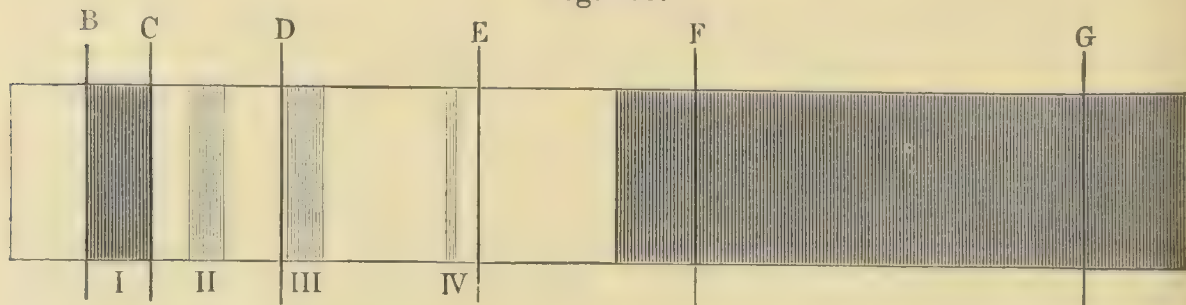
Jedenfalls konnten unter Einhaltung bestimmter, eine Veränderung des Chlorophylls möglichst ausschließender Bedingungen Willstätter und Oppé bei 200 Pflanzenarten verschiedener Familien konstatieren, daß das in der Pflanze präexistierende grüne Pigment stets das amorphe, wachsartige, phytolhaltige Chlorophyll, und zwar mit einem konstanten Phytolgehalt von etwa 33 Proz. ist. Erfolgt die Extraktion der chlorophyllhaltigen Materialien mit Alkohol langsam, so daß die erzielte Lösung mit der Pflanzensubstanz längere Zeit in Berührung bleibt, so verliert das naturelle Chlorophyll Phytol, indem letzteres durch Einwirkung eines in den grünen Pflanzen enthaltenen Enzyms, der Chlorophyllase, abgespalten und der Phytolrest durch Äthyl ersetzt wird. Das hierdurch gebildete Äthylchlorophyllid oder das „kristallisierte Chlorophyll" ist somit nur ein Umwandlungsprodukt des amorphen, naturellen Chlorophylls, des Phytylchlorophyllids, gebildet durch enzymatische Alkoholyse.

Neben Phytol treten bei der Spaltung des naturellen Chlorophylls als weitere konstante Produkte stets auch Phytochlorin und Phytorhodin auf.

Durch die sehr nahen Beziehungen, in denen die Chlorophylle verschiedenen Ursprungs jedenfalls zueinander stehen, findet es auch seine Erklärung, daß das Blattgrün aller lebenden Pflanzen ein konstantes Spektrum liefert.

Eine sehr konzentrierte alkoholische Lösung des naturellen Chlorophylls läßt nur das am wenigsten brechbare Rot von der Fraunhoferschen Linie *B* hindurchgehen, während der Rest des Spektrums absorbiert wird. Bei stärkerer Verdünnung kommt zunächst das Grün wieder zum Vorschein, und zwar geteilt durch einen schwachen Absorptionsstreifen. Bei noch weiterer Verdünnung tritt dann erst das eigentliche, für das Chlorophyll charakteristische Absorptionsspektrum (Fig. 109) hervor. Dasselbe zeigt (*I*) im Rot, zwischen den Fraunhoferschen Linien *B* und *C*, einen breiten, dunkeln Absorptionsstreifen, einen schwächeren Absorptionsstreifen (*II*) im Orange, zwischen *C* und *D*, einen schwächeren Absorptionsstreifen (*III*) im Grüngelb, unmittelbar hinter *D*, und einen schmalen Absorptionsstreifen (*IV*) im Grün, vor der Linie *E*. Letzterer ist derselbe Streifen, welcher auch bei

Fig. 109.



etwas größerer Konzentration der Lösung beobachtet wird. Von allen Streifen ist *I* der schwärzeste und charakteristischste; er tritt noch auf in Chlorophyllösungen, deren grünliche Färbung kaum noch wahrnehmbar ist.

Die vielfachen Widersprüche, welche in den zahlreichen Arbeiten obwalten, die über die chemische und physikalische Natur des Chlorophylls vorliegen, finden weiter eine Erklärung in der überaus leichten Zersetzbarkeit des naturellen Pigmentes und der hierdurch erschwerten Reindarstellung desselben. Das Chlorophyll kann den frischen oder bei niedriger Temperatur im Dunkeln getrockneten grünen Pflanzenteilen durch Extraktion mittels Alkohol, Äther, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln entzogen werden. Die auf diese Weise gewonnenen Lösungen zeigen in durchfallendem Lichte eine intensiv grüne, bei starker Konzentration eine rote Färbung und besitzen blutrote Fluoreszenz. Außer Chlorophyll enthalten dieselben jedoch noch Xanthophyll, Carotin und verschiedene Stoffe, wie Fett, Wachs, Harz, stickstoffhaltige Verbindungen, die zu dem Farbstoff in keinerlei Beziehung stehen. Die vollständige Beseitigung dieser Beimengungen, ohne dabei das Chlorophyll zu verändern oder zu zersetzen, ist bei der geringen Beständigkeit dieses Farbstoffs mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Das nach den verschiedenen, im Laufe der Zeit in Vorschlag gebrachten Methoden dargestellte Chlorophyll besteht daher meist aus einem Gemisch des Farbstoffs mit anderen Pflanzenbestandteilen, oder es ist ein Zersetzungs- oder Spaltungsprodukt des naturellen Pigmentes. Letzteres gilt von dem Chlorophyll von Berzelius und von Kromayer und Ludwig, von dem Chlorophyll Sachsses, von dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler und anderen.

Das Chlorophyll setzt sich aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Magnesium zusammen. Calcium, Eisen und Phosphor sind in dem reinen Chlorophyll nicht enthalten. Dasselbe kann daher zu den Lecithinen (s. S. 705), welche phosphorhaltig sind, nicht in Beziehung stehen. Das Magnesium findet sich in dem Chlorophyll in komplexer organischer Bindung. Durch Säuren wird das Magnesium leicht aus dem Chlorophyll abgespalten, nicht dagegen durch Alkalien. Durch letztere wird das naturelle

Chlorophyll, entsprechend seinem Charakter als Ester, gespalten (verseift) in einen Alkohol, das Phytol: $C^{20}H^{40}O$, unter gleichzeitiger Bildung des Alkalisalzes einer komplexen, magnesiumhaltigen Verbindung, des schwach sauren Chlorophyllins. Das Chlorophyllin verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge in das blau gefärbte Glaucophyllin, hierauf in Rhodophyllin und schließlich in Pyrrophyllin und Phyllophyllin. Alle diese Spaltungsprodukte sind ebenso wie das Chlorophyllin noch magnesiumhaltig.

Bei vorsichtiger Behandlung des naturellen Chlorophylls mit Säuren, besonders Oxalsäure, wird in der Kälte demselben zunächst nur das Magnesium quantitativ entzogen, unter Bildung von Phaeophytin, einer esterartigen, der ursprünglichen Chlorophyllsubstanz entsprechenden Verbindung. Durch alkoholische Kalilauge wird das Phaeophytin dann weiter, und zwar schon in der Kälte zerlegt in Phytol: $C^{20}H^{40}O$, sowie Phytochlorine und Phytorhodine.

Im Licht, besonders im Sonnenlicht, erleiden die Lösungen des Chlorophylls eine Zersetzung, infolge der die grüne Färbung in eine braungelbe übergeht. Diese Zersetzung, bei der es sich um einen Oxydationsprozeß handelt, vollzieht sich um so rascher, je mehr das betreffende Lösungsmittel Sauerstoff zu absorbieren vermag.

Das Leben der chlorophyllhaltigen Pflanzen besteht durch Vermittelung des Chlorophylls im wesentlichen in einem synthetischen Aufbau. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Assimilation der Kohlensäure in den chlorophyllhaltigen Pflanzen auf eine katalytische Reaktion des Magnesiums, welches in dem Chlorophyll aller Pflanzenfamilien enthalten ist, zurückgeführt werden kann, um so mehr als sich dasselbe gerade in komplexer organischer Bindung, wie die Grignardschen Synthesen lehren, durch seine große Reaktionsfähigkeit auszeichnet.

Bei dem synthetischen Abbau, der sich im Leben der blutführenden Tiere vollzieht, handelt es sich um eine katalytische Wirkung des Eisens, welches in komplexer organischer Bindung in dem Blutfarbstoff enthalten ist. Während es sich bei dem magnesiumhaltigen Chlorophyll bei der Assimilation der Kohlensäure zunächst um einen katalytischen Reduktionsprozeß handelt, wirkt das komplex-organisch gebundene Eisen des Blutfarbstoffs für die Oxydation der organischen Stoffe im tierischen Organismus als Sauerstoffüberträger. Es gibt daher nach Willstätter im wesentlichen zwei sich nebeneinander fortentwickelnde Arten von Leben: das synthetisierende Leben unter Mitwirkung von Magnesium und das abbauende Leben unter Mitwirkung von Eisen, also reduzierendes und oxydierendes Leben.

Für die Beziehungen, welche zwischen dem Chlorophyll und dem Blutfarbstoff obwalten, ist es von hohem Interesse, daß dieselben in ihren Zersetzungsprodukten nahe verwandt, zum Teil sogar identisch sind.

Rohchlorophyll. Frische, bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln getrocknete Brennesselblätter werden fein zermahlen und wird alsdann das Pulver, unter Zusatz von Schlämmkreide, mit so viel Methylalkohol angerührt, daß ein dicker Brei entsteht. Der Brei wird hierauf nach 5 Minuten mit der Saugpumpe scharf abgesogen und der Rückstand mit kleinen Mengen von Methylalkohol ausgewaschen, so daß das Filtrat etwa das Volum des zur Extraktion benutzten Methylalkohols erreicht. Die auf diese Weise gewonnene grüne Lösung kann dann zur Extraktion einer neuen Menge von Brennesselpulver verwendet werden. 2 Liter dieses methylalkoholischen Extrakts werden hierauf mit dem gleichen Volum eines zwischen 30 und 50° siedenden Petroleumäthers und 400 ccm Wasser geschüttelt. Nach der Klärung

wird die wässerige Schicht abgelassen und die petrolätherische Schicht noch dreimal mit wasserhaltigem Methylalkohol ausgeschüttelt (1700 ccm Methylalkohol + 300 ccm Wasser; 1000 ccm Methylalkohol + 200 ccm Wasser und 1000 ccm Methylalkohol + 100 ccm Wasser). Die petrolätherische Schicht wird alsdann durch vorsichtiges Schütteln mit Wasser von aufgenommenem Methylalkohol befreit (bei kräftigem Schütteln wird schon ein Teil des Rohchlorophylls in Flocken ausgeschieden) und nach dem Trocknen mit geglühtem Natriumsulfat im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Durch Wiederholung der obigen Reinigungsmethode mit der Lösung des Verdunstungsrückstandes in Methylalkohol kann das Rohchlorophyll noch weiter gereinigt werden (Ausbeute 8 bis 14 g pro 1 kg Brennesselpulver).

Das Rohchlorophyll bildet eine tief grün gefärbte amorphe Masse von wachsartiger Konsistenz, welche sich in indifferenten organischen Lösungsmitteln mit tief blaugrüner Farbe und mäßig starker, roter Fluoreszenz löst. Die Fluoreszenz der Petroleumätherlösung ist schwächer als die der Lösung in Alkohol, Äther oder Aceton. Beim Verdünnen der alkoholischen oder Acetonlösung mit mindestens der dreifachen Menge Wasser entsteht eine kolloidale Lösung des Chlorophylls, welche bei vorsichtigem Schütteln mit Äther an diesen nichts abgibt. Ist die alkoholische oder Acetonlösung des Rohchlorophylls nicht verdünnt genug, so scheidet sich beim Wasserzusatz das Chlorophyll in dunkeln Flocken aus. Durch Zusatz von Salzen oder von einer kleinen Menge von Kalilauge oder Mineralsäure wird das Chlorophyll aus seiner kolloidalen Lösung abgeschieden (Willstätter).

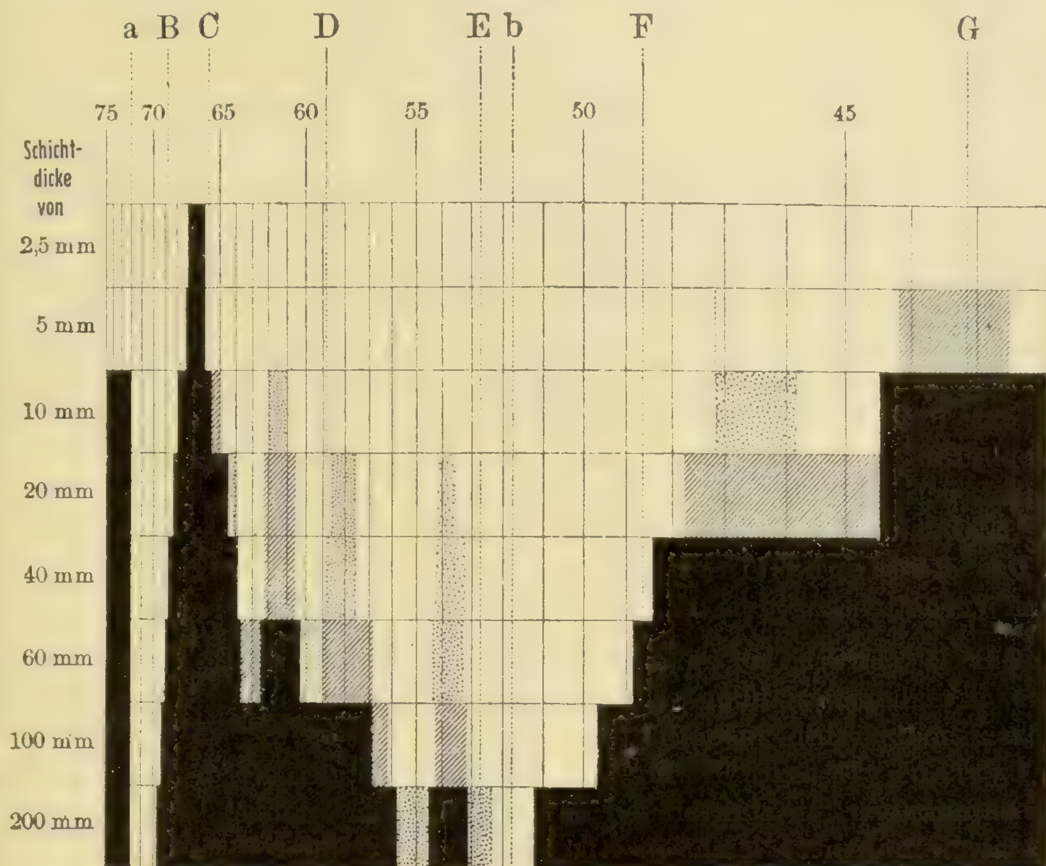
Kristallisiertes Chlorophyll: $C^{38}H^{42}MgN^{4}O^{7}$, ist zuerst von Borodin (1881) in einigen mit Alkohol eingetrockneten Pflanzenpräparaten beobachtet und dann von Monteverde (1893) aus grünem Pflanzenextrakt isoliert worden. Die Darstellung des kristallisierten Chlorophylls in größerem Umfange und die chemische Charakterisierung desselben ist jedoch erst das Verdienst von Willstätter und Benz (1907). Das von Hoppe-Seyler und von Gautier (1879) dargestellte „kristallisierte Chlorophyll“ bestand aus Chlorophyllan, einem Umwandlungsprodukt des naturellen Chlorophylls von Wachskonsistenz, welches nur wenig Magnesium, dagegen Phosphor enthielt. Auch das kristallisierte Chlorophyll von Willstätter und Benz scheint als solches in der Pflanze präexistierend nicht vorzukommen, sondern erst aus dem naturellen, amorphen Chlorophyll, unter dem Einfluß der Chlorophyllase, bei Gegenwart von Alkohol gebildet zu werden (s. S. 2027).

Darstellung. 10 kg gepulverter Blätter von *Galeopsis tetrahit* werden unter Zusatz von Schlämmkreide 2 bis 3 Tage lang mit 20 Liter Alkohol von 96 Proz. bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert, alsdann wird die Masse scharf abgesogen und mit 8 Liter Alkohol nachgewaschen. Das Extrakt wird hierauf mit 20 bis 25 Liter Äther, 60 Liter Wasser und $^1/_4$ Liter gesättigter Kochsalzlösung vermischt; die abgeschiedene Ätherschicht getrennt und 3 bis 4 mal mit je 1 kg Talkpulver zur Entfernung schleimiger Stoffe geschüttelt. Alsdann wird dieselbe 5 mal mit je 20 Liter Wasser durchgeschüttelt, wobei durch Zusatz von Äther das Volum der Ätherschicht konstant erhalten wird. Hierauf wird die ätherische Flüssigkeit bis auf 3 bis 4 Liter abdestilliert und der Rückstand zur Kristallisation beiseite gestellt. Die ausgeschiedenen Kristalle sind alsdann zu sammeln, mit Äther auszuwaschen, bis derselbe rein grün abfließt, und schließlich aus Äther oder Methylal, oder durch Lösen in Alkohol und Vermischen der Lösung mit Äther umzukristallisieren (Ausbeute 17 g).

Das kristallisierte Chlorophyll bildet blauschwarze, metallglänzende, weiche, sechs- oder dreieckige Täfelchen von 0,1 bis 0,2 mm Durchmesser.

Nur die sehr dünnen Blättchen zeigen im durchfallenden Lichte grüne Färbung. Das kristallisierte Chlorophyll löst sich leicht in absolutem Alkohol, Methylalkohol, Aceton und Chloroform. In Äther ist es schwer löslich, in Petroleumäther fast unlöslich. Von konzentrierter Salzsäure und Schwefelsäure wird es mit blaugrüner Farbe gelöst. Die Lösungen des kristallisierten Chlorophylls in indifferenten Lösungsmitteln besitzen rein grüne Farbe und stark rote Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung zeigt ein charakteristisches Spektrum bei 0,1 g in 5 Liter Alkohol nach Willstätter und Benz:

Fig. 110.



Das kristallisierte und das amorphe Chlorophyll enthalten je drei Carboxylgruppen: CO.OH, von denen die eine wahrscheinlich frei, in der anderen das H-Atom durch CH^3 ersetzt ist. Das H-Atom der dritten Carboxylgruppe ist in dem kristallisierten Chlorophyll durch C^2H^5, in dem amorphen, naturellen durch Phytyl: $C^{20}H^{39}$, das Alkoholradikal des Phytols, ersetzt.

Wird die alkoholische Lösung des kristallisierten Chlorophylls mit Oxalsäurelösung versetzt, so scheidet sich das magnesiumfreie Phaeophytin, Phaeophorbin oder Äthylphaeophorbid allmählich in kristallinischer Form aus. In Alkohol ist dasselbe nur wenig, und zwar mit olivbrauner Farbe löslich. Das Phaeophorbin liefert komplexe Metallverbindungen, deren Lösungen eine blaugrüne Farbe und rote Fluoreszenz besitzen, z. B. in Eisessiglösung mit Zinkacetat. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge liefert es kein Phytol, wohl aber Phytochlorin und Phytorhodin, die in ihren Eigenschaften mit den aus naturellem, amorphem Chlorophyll erhaltenen Verbindungen übereinstimmen.

Spaltung des Chlorophylls durch Alkalien.

Wird die Lösung des kristallisierten Chlorophylls in absolutem Alkohol mit methylalkoholischer Kalilauge versetzt, so scheidet sich allmählich das

Kaliumsalz des Chlorophyllins als ein dunkelgrünes, in Wasser mit Chlorophyllfarbe, jedoch ohne Fluoreszenz leicht lösliches Pulver aus. Hieraus kann, nach Zusatz von NaH^2PO^4, durch Ausschütteln mit Äther das freie, den Charakter einer dreibasischen Säure tragende Chlorophyllin: $C^{31}H^{31}MgN^4(CO.OH)^3$, gewonnen werden. Letzteres ist leicht zersetzlich. Es bildet eine amorphe, metallglänzende Masse, die sich in Äther mit blaugrüner Farbe und stark roter Fluoreszenz löst. Die gleichen Verbindungen lassen sich, wenn auch weniger rein, auch aus dem amorphen, naturellen Chlorophyll erhalten.

Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge geht das Chlorophyllin, wie erwähnt, je nach der angewendeten Temperatur in Glaucophyllin, Rhodophyllin, Pyrrophyllin und Phyllophyllin über.

Glaucophyllin: $C^{31}H^{32}MgN^4(CO.OH)^2$, kristallisiert in Prismen, die unter dem Mikroskop grün erscheinen; das Pulver ist dunkel blaugrau gefärbt. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aceton und feuchtem Äther. Die Lösungen sind blau gefärbt und zeigen rote Fluoreszenz.

Rhodophyllin: $C^{31}H^{32}MgN^4(CO.OH)^2$, bildet rubinrote, im durchfallenden Lichte grün gefärbte Prismen, welche sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Äther mit schön kirschroter Farbe und starker Fluoreszenz lösen. Auch konzentrierte Schwefelsäure und sehr verdünnte Natronlauge lösen das Rhodophyllin mit schön roter Farbe. In Eisessig löst sich das Rhodophyllin zunächst mit dunkelroter Farbe auf, nach einiger Zeit scheiden sich jedoch rötlichviolette Kriställchen von Rhodoporphyrin: $C^{33}H^{36}N^4O^4$, aus.

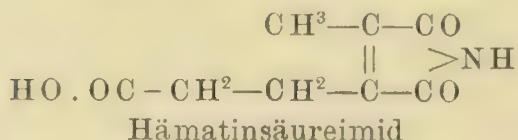
Das Rhodophyllin steht nach seiner Zusammensetzung und nach seinem Verhalten zu dem Hämin des Blutes, welchem nach Zaleski die Formel $C^{34}H^{34}(\overset{II}{Fe}Cl)N^4O^4$ zukommt, die jedoch auch $C^{33}H^{34}(\overset{II}{Fe}Cl)N^4O^4$ lauten könnte, in naher Beziehung. Das Hämin scheint denselben Kohlenstoffkern wie das Rhodophyllin zu enthalten.

Pyrrophyllin: $C^{31}H^{33}MgN^4(CO.OH)$, kristallisiert, je nach den Versuchsbedingungen, in stahlblauen oder rotvioletten, glänzenden Prismen, die sich schwer in Äther, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit roter Farbe lösen.

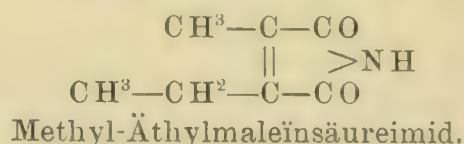
Phyllophyllin: $C^{31}H^{33}MgN^4(CO.OH)$, ist in seinem chemischen und physikalischen Verhalten dem Pyrrophyllin sehr ähnlich.

Durch Behandeln des Glaucophyllins, Rhodophyllins, Pyrrophyllins und Phyllophyllins mit Essigsäure werden magnesiumfreie, kristallisierbare Verbindungen gebildet, welche als Glaucoporphyrin: $C^{31}H^{34}N^4(CO.OH)^2$, Rhodoporphyrin: $C^{31}H^{34}N^4(CO.OH)^2$, Pyrroporphyrin: $C^{31}H^{35}N^4(CO.OH)$, und Phylloporphyrin: $C^{31}H^{35}N^4(CO.OH)$, bezeichnet werden.

Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd und Schwefelsäure oder mit Chromsäure und Schwefelsäure liefern diese Porphyrine sämtlich Hämatinsäureimid: $C^8H^9NO^4$, und Methyl-Äthylmaleïnsäureimid: $C^7H^9NO^2$.



Hämatinsäureimid



Methyl-Äthylmaleïnsäureimid.

Das aus Blut gewonnene Hämin liefert unter den gleichen Bedingungen dasselbe Hämatinsäureimid, dagegen kein Methyl-Äthylmaleïnsäureimid.

Das Hämatinsäureimid kristallisiert in sternförmig gruppierten, farblosen, bei 113° schmelzenden Nadeln, das Methyl-Äthylmaleïnsäureimid in schmalen, farblosen, bei 67° schmelzenden Blättchen.

Einwirkung von Säuren auf Chlorophyll.

Die erste Einwirkung von Säuren auf das Chlorophyll besteht in der Eliminierung des organisch gebundenen Magnesiums, ohne daß das Chlorophyllmolekül eine Veränderung erleidet. Das hierdurch gebildete Phaeophytin besitzt nach Willstätter und Hug die Zusammensetzung: $C^{55}H^{74}N^{4}O^{6}$. Wird das Phaeophytin mit alkoholischer Kalilauge verseift, so werden etwa 33 Proz. Phytol: $C^{20}H^{40}O$, sowie Phytochlorin und Phytorhodin gebildet Das Mengenverhältnis dieser beiden letzten Spaltungsprodukte zueinander hängt von den Versuchsbedingungen ab.

Phaeophytin. Zur Gewinnung dieser Grundsubstanz des naturellen Chlorophylls wird die frisch bereitete alkoholische Chlorophyllösung (s. S. 2029) mit wässeriger Oxalsäurelösung versetzt und die Ausscheidung nach eintägigem Stehen gesammelt. Durch wiederholtes Lösen dieses Produktes in Chloroform und Wiederausfällen mit Alkohol wird dasselbe gereinigt. Das Phaeophytin ist eine wachsartige, schwarz gefärbte Masse, die unlöslich in Wasser und schwer löslich in kaltem Alkohol ist. In Chloroform, Benzol und Aceton ist es sehr leicht, in Äther weniger leicht löslich. Die verdünnten Lösungen sind olivfarbig, die konzentrierteren erscheinen blauschwarz, ohne Fluoreszenz. Das Phaeophytin verbindet sich mit Metallsalzen (Acetaten) zu intensiv grün gefärbten, komplexen Salzen.

Wird das Phaeophytin mit methylalkoholischer Kalilauge zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, so wird es, wie bereits erwähnt, gespalten in Phytol, Phytochlorin und Phytorhodin.

Das Phytol kann der mit Wasser verdünnten Lösung durch Ausschütteln mit Äther entzogen werden. Zur Gewinnung des Phytochlorins und Phytorhodins wird die von Phytol befreite Flüssigkeit mit Salzsäure neutralisiert und dann von neuem mit größeren Mengen Äther ausgeschüttelt. Die in dem Äther gelösten Produkte werden hierauf demselben durch fraktioniertes Ausschütteln mit Wasser, dem steigende Mengen von Salzsäure zugefügt sind, entzogen und zugleich getrennt.

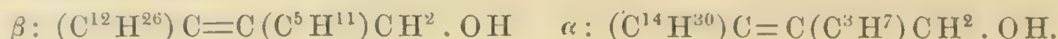
Die einzelnen Fraktionen des Phytochlorins zeigen, ebenso wie die Phytochlorine verschiedenen Ursprungs, bei aller Ähnlichkeit kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, in der Kristallform und in den Löslichkeitsverhältnissen. Sie werden daher als Phytochlorin a: $C^{28}H^{33}N^{3}O^{5}$, Phytochlorin b: $C^{28}H^{34}N^{3}O^{5}$, Phytochlorin c: $C^{28}H^{33}N^{3}O^{6}$, Phytochlorin d: $C^{28}H^{35}N^{3}O^{6}$, und Phytochlorin e: $C^{34}H^{36}N^{4}O^{6}$, unterschieden.

Diese Phytochlorine sind kristallisierbare, grünlichschwarz gefärbte Stoffe, deren neutrale Lösungen olivengrün, deren saure Lösungen blaugrün gefärbt sind. Durch energische Einwirkung von alkoholischer Kalilauge und auch durch kalte, konzentrierte Salzsäure können die verschiedenen Phytochlorine zum Teil ineinander übergeführt werden.

Das Phytorhodin zeigt, ähnlich wie das Phytochlorin, in der Zusammensetzung, in der Kristallform und in den Löslichkeitsverhältnissen kleine Verschiedenheiten. Die Phytorhodine werden daher ebenfalls als Phytorhodin a: $C^{28}H^{35}N^{3}O^{6}$, Phytorhodin b: $C^{28}H^{33}N^{3}O^{4}$, Phytorhodin c, d, e, f, g usw. differenziert. Dieselben entstehen auch durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure auf die Phytochlorine. Die Phytorhodine bilden blauschwarze Kriställchen, deren neutrale Lösungen sich durch eine schön rote Farbe und durch starke Fluoreszenz auszeichnen, wogegen die sauren Lösungen eine grünliche Färbung besitzen.

Mit Metallsalzen (Acetaten) verbinden sich die Phytochlorine zu blaugrün, die Phytorhodine zu purpurrot gefärbten komplexen Salzen.

Phytol: $C^{20}H^{39}.OH$, ist ein ungesättigter, einatomiger, primärer, fast farbloser Alkohol von öliger Beschaffenheit, welcher bei 0,03 bis 0,04 mm Druck bei 145° siedet und sich mit den gewöhnlichen Lösungsmitteln mischt. Bei der Destillation erleidet die Lage der doppelten Bindung eine Verschiebung. Bei dem nicht destillierten Phytol (α-Phytol) liegt dieselbe zwischen dem 5. und 6., bei dem destillierten Phytol (β-Phytol) zwischen dem 7. und 8. Kohlenstoffatom:



$$\beta\colon (C^{12}H^{26})C{=}C(C^{5}H^{11})CH^{2}.OH \qquad \alpha\colon (C^{14}H^{30})C{=}C(C^{3}H^{7})CH^{2}.OH.$$

Das spez. Gew. des β-Phytols beträgt bei 20° 0,852, das des α-Phytols 0,856. Optisch-inaktiv. Die Natriumverbindung: $C^{20}H^{39}.ONa$, ist in Äther löslich. Durch Einwirkung von Jodwasserstoff in Eisessiglösung und darauffolgende Reduktion mit Zinkstaub geht das Phytol in Phyten: $C^{20}H^{40}$, über; leicht bewegliches, farbloses, bei 107° (0,04 bis 0,05 mm Druck) siedendes Öl.

Durch Oxydation mit Chromsäure geht das α-Phytol in ein flüssiges, gelblichgrün gefärbtes, bei 173,5° (9 mm Druck) siedendes Keton: $C^{15}H^{30}O$, und in eine flüssige einbasische Säure, Phytensäure: $C^{20}H^{38}O^{2}$, über. Das β-Phytol liefert unter den gleichen Bedingungen ein flüssiges, gelblichgrün gefärbtes, bei 169° (10 mm Druck) siedendes Keton $C^{13}H^{26}O$.

Im nachstehenden sollen noch die wichtigsten Resultate, welche von anderen Forschern vor den epochemachenden Untersuchungen Willstätters bei dem Studium des Chlorophylls erzielt wurden, Erwähnung finden. Ein Teil dieser älteren Beobachtungen dürfte zu denen Willstätters in naher Beziehung stehen.

Nach Schunck und Marchlewski wird das Chlorophyll durch Salzsäure, sowie auch durch Weinsäure, Äpfelsäure und Oxalsäure zunächst in Chlorophyllan und bei weiterer Einwirkung von Salzsäure in einen blaugrünen Farbstoff, das Phyllocyanin oder die Phyllocyansäure, und in einen gelben Farbstoff, das Phylloxanthin, zerlegt. Schüttelt man die salzsaure Lösung des Chlorophylls mit Äther, so nimmt dieser das Phylloxanthin, im Verein mit den verschiedenen in dem Rohchlorophyll präexistierenden gelben oder roten Farbstoffen (Carotin, Xanthophyll usw.), mit grüngelber Farbe auf, wogegen das Phyllocyanin in der Lösung verbleibt. Über die Reindarstellung des Phylloxanthins und Phyllocyanins s. unten.

Zur Darstellung des Phyllocyanins wird nach Schunck und Marchlewski frisches Gras mit siedendem, starkem Alkohol extrahiert und hierauf in die durch zweitägiges Stehen geklärte Lösung Chlorwasserstoff eingeleitet. Der hierdurch allmählich ausgeschiedene fast schwarze, das Phyllocyan und Phylloxanthin enthaltende Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit kaltem Alkohol gewaschen und hierauf in Äther gelöst. Die filtrierte ätherische Lösung wird sodann wiederholt mit starker Salzsäure ausgeschüttelt, diese sauren Flüssigkeiten werden mit viel Wasser verdünnt, das hierdurch ausgeschiedene blauschwarze Phyllocyanin wird mit Wasser gewaschen, hierauf in Eisessig gelöst und diese Lösung schließlich der Verdunstung überlassen.

Zur Gewinnung des Phylloxanthins verdunstet man obige, mit Salzsäure ausgeschüttelte Ätherlösung, löst die ausgeschiedene braune Masse in Chloroform und fällt diese Lösung mit Alkohol. Der hierdurch gebildete Niederschlag wird hierauf mit Alkohol gewaschen und schließlich in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Phylloxanthin aus letzterer Lösung aus. Dasselbe ist durch Wiederholung dieser Operation noch weiter zu reinigen.

Das Phylloxanthin bildet eine dunkelgrüne, fast schwarze Masse, die von kochendem, absolutem Alkohol leicht aufgenommen wird, sich aber beim Erkalten wieder abscheidet. In Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform ist es mit gelbbrauner Farbe löslich. Kupferacetat erzeugt in heißer essigsaurer Phylloxanthinlösung eine kristallisierbare Doppelverbindung. Durch Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf eine ätherische Lösung des Phylloxanthins geht letzteres in Phyllocyanin über.

Das Phyllocyanin scheidet sich aus Eisessiglösung in kleinen blauschwarzen Kriställchen aus, die sich in siedendem Alkohol, leichter in Äther, Eisessig und Chloroform mit dunkelgrüner Farbe lösen. Auch von starker Salzsäure und konzentrierter Schwefelsäure wird es in Gestalt von Salzen gelöst. Bei Gegenwart von organischen Säuren liefert das Phyllocyanin mit den Salzen einiger Schwermetalle Doppelverbindungen, von denen besonders die Kupferacetatverbindung: $C^{68}H^{71}N^{5}O^{17}Cu^{2}$ (nach Schunck und Marchlewski), gut kristallisiert. Auf einen Gehalt von Phyllocyaninkupfer: $(C^{24}H^{27}N^{2}O^{4})^{2}Cu$, ist nach Tschirch die Grünfärbung der gekupferten grünen Konserven (Erbsen, Bohnen usw.) zurückzuführen.

Wird das Phyllocyanin mit starker Salzsäure eingedampft, so geht es nach Schunck und Marchlewski in Phyllotaonin: $C^{40}H^{39}N^{6}O^{5}.OH$, über. Die gleiche Umwandlung findet durch Einwirkung von Alkalien statt. Das Phyllotaonin scheidet sich aus Äther in schuppenförmigen Kristallen aus, die im reflektierten Lichte stahlblau aussehen. Dieselben lösen sich in kochendem Alkohol und Äther, sowie in Chloroform und Benzol mit blaugrüner Farbe. Auch die Lösung in starker Salzsäure ist blaugrün gefärbt, wogegen die Lösung in Eisessig violett gefärbt ist.

Phylloporphyrin: $C^{32}H^{34}N^{4}O^{2}$, resultiert neben amorphem, in Äther mit braunroter Farbe löslichem Phyllorubin nach Schunck und Marchlewski, wenn Phyllotaonin, Phylloxanthin, Phyllocyanin oder Alkachlorophyll (s. unten) mit alkoholischer Kalilauge einige Stunden auf 190° erhitzt werden. Das Phylloporphyrin kristallisiert aus Äther in glänzenden, dunkel rotvioletten Prismen, welche sich schwer in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform mit roter Farbe und starker Fluoreszenz lösen. Eisessig und Mineralsäuren lösen es leicht mit rotvioletter Farbe. Dasselbe zeigt in den Eigenschaften und in dem Spektrum große Ähnlichkeit mit dem Hämatoporphyrin (s. Blut). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure liefern Phylloporphyrin und Hämatoporphyrin dasselbe Hämopyrrol: $C^{8}H^{13}N$, eine flüchtige, sehr leicht veränderliche Flüssigkeit, die als ein Alkylderivat des Pyrrols anzusehen ist. Es steht somit der Blutfarbstoff zu dem Blattfarbstoff (Chlorophyll) in naher Beziehung (s. auch S. 2032).

Alkachlorophyll: $C^{52}H^{57}N^{7}O^{7}$ (nach Schunck und Marchlewski), entsteht bei der Einwirkung von Ätzalkalien auf Chlorophyll. Zu dessen Darstellung wird Gras auf dem Wasserbade mit Alkohol extrahiert, dieser Auszug 24 Stunden beiseite gestellt, nach dem Filtrieren mit Ätznatronstückchen versetzt und einige Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach 24 stündigem Stehen wird filtriert und das Filtrat mit CO^{2} gesättigt. Der hierdurch erzeugte, aus dem Natronsalz des Alkachlorophylls, $NaHCO^{3}$, usw. bestehende Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit absolutem Alkohol gewaschen, alsdann in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Kochsalz gefällt. Das hierdurch abgeschiedene Natriumsalz des Alkachlorophylls ist hierauf zu sammeln, mit Kochsalzlösung auszuwaschen, zu trocknen und mit heißem Alkohol zu extrahieren. Der beim Verdampfen dieses Auszuges verbleibende Rückstand ist sodann in Wasser zu lösen, die Lösung mit Äther

zu überschichten und damit, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, auszuschütteln. Durch Verdunsten der auf diese Weise erhaltenen Lösung bleibt das Alkachlorophyll als eine dunkel blaugrüne Masse zurück, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in verdünnten Ätzalkalien und in starker Salzsäure ist. Letztere Lösungen zeigen dunkel smaragdgrüne Farbe und stark rote Fluoreszenz. Durch Einwirkung von Säuren geht das Alkachlorophyll in Phyllotaonin (s. oben) über.

Das Alkachlorophyll dürfte dem Chlorophyllin und dessen Umwandlungsprodukten (s. S. 2032) nahe stehen.

Chlorophyllan. Zur Gewinnung des Chlorophyllans, des kristallisierten Chlorophylls von Hoppe-Seyler, werden frische Grasblätter durch wiederholte Extraktion mit Äther erschöpft und dann mit kochendem, absolutem Alkohol extrahiert. Beim Erkalten dieses alkoholischen Auszuges scheiden sich feine, rote Kristallblättchen von Carotin ab. Die von diesen Kristallen getrennte Flüssigkeit wird bei mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand mit Wasser von Salzen und Zucker befreit und hierauf in Äther gelöst. Die beim Verdunsten des Äthers sich ausscheidenden Kristallkörner werden mit kaltem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol gelöst, das beim Erkalten sich wieder Ausscheidende abermals mit kaltem Alkohol gewaschen und dann von neuem in Äther gelöst. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheiden sich reinere Kristalle ab, die durch Wiederholung obiger Operationen noch weiter gereinigt werden können.

Das Chlorophyllan bildet kleine, flache, dunkelgrüne, häufig rosettenförmig vereinigte Nadeln und Tafeln von der Konsistenz des Bienenwachses, welche im durchfallenden Lichte braun erscheinen. Sie schmelzen im völlig trockenen Zustande oberhalb 110° zu einer schwarzen Flüssigkeit. In kaltem Alkohol ist das Chlorophyllan schwer löslich, von kochendem Alkohol, von Äther, Benzol, Chloroform, Petroleumäther wird es leicht gelöst. Die alkoholische, olivengrüne Lösung zeigt rote Fluoreszenz, ähnlich der frisch bereiteten Chlorophyllösung. Die ätherische Lösung des Chlorophyllans zeigt noch, wenn sie 0,001 g davon im Liter enthält, den charakteristischen Absorptionsstreifen des Chlorophylls im Rot zwischen *B* und *C* (s. Fig. 109, S. 2028). Mit Reduktionsmitteln liefert es gelbe, mit Oxydationsmitteln rote und andere Farbstoffe. Beim Kochen mit alkoholischem Kali liefert es Cholin (s. S. 771), Glycerinphosphorsäure (s. S. 651) und die in blauschwarzen Rhomboedern kristallisierende Chlorophyllansäure. Bei der Analyse des Chlorophyllans wurden in Prozenten gefunden C: 73,74; H: 9,72; N: 5,68; P: 1,38; Mg: 0,34; O: 9,52.

Nach Tschirch ist das Chlorophyllan ein Oxydationsprodukt des Reinchlorophylls, welches im Lichte, sowie unter dem Einflusse von Säuren, ebenso beim Trocknen der grünen Pflanzen daraus gebildet wird. Durch Reduktion mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung wird das Chlorophyllan wieder zu Reinchlorophyll reduziert.

Zur Darstellung des Reinchlorophylls stellt man zunächst nach Hoppe-Seyler Chlorophyllan dar, oder man bereitet letzteres, indem man Gras mit siedendem Alkohol extrahiert, nach dem Erkalten filtriert, zur Trockne verdampft und den verbleibenden schmierigen Rückstand wiederholt mit heißem Wasser wäscht, bis dasselbe farblos abläuft. Der Rückstand wird hierauf in kaltem Äther gelöst, die Lösung zur Hälfte eingedampft und dann der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden hierauf gesammelt, in Alkohol wieder gelöst und die Lösung mit Zinkstaub im Wasserbade erwärmt. Es resultiert auf diese Weise eine schöne smaragdgrüne, rot fluoreszierende, sehr beständige Lösung, die beim Verdunsten das

Reinchlorophyll in grünen öligen Tropfen zurückläßt. Das Reinchlorophyll löst sich nicht in Wasser, dagegen leicht in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen.

Für praktische Zwecke läßt sich das Reinchlorophyll darstellen, indem man durch Äther entfettetes Gras heiß mit Alkohol auszieht, diese Lösung mit Zinkstaub erwärmt, filtriert, mit Zinkstaub zur Trockne eindampft, den Rückstand mit Äther extrahiert und diese Lösung verdunstet.

Das wasserlösliche Reinchlorophyll des Handels besteht meist aus einem Alkalisalz des Alkachlorophylls (s. S. 2035).

In welcher Beziehung das Hypochlorin, welches sich nach Pringsheim in jeder chlorophyllgrünen Pflanzenzelle befindet, zum Chlorophyll steht, ist zweifelhaft. Das gleiche gilt von dem β-Chlorophyll, einem dem Chlorophyll sehr ähnlichen, durch Reduktion von Phyllocyan mit Zinkstaub in alkoholischer Lösung entstehenden Farbstoff, sowie von dem gelben Etiolin (Pringsheim), welches sich in den bei Lichtabschluß aufgezogenen (etiolierten) Pflanzen findet. Dasselbe ist vielleicht identisch mit dem Xanthophyll der chlorophyllhaltigen Blätter (s. S. 2060), dagegen verschieden von dem Xanthophyll der herbstlich gelben Blätter (s. S. 2019).

Chrysophyll nennt Karsten einen gelben, kristallinischen Stoff, der im Frühjahr in *Mercurialis perennis* und in den Blättern von *Ulmus campestris* enthalten sein soll. Das Chrysophyll soll schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Äther und Benzol sein. Schwefelsäure soll dasselbe blau färben.

Über die Farbstoffe der Florideen, Fucusarten, Algen und Flechten, welche als Phykochrom, Phykoerythrin, Phykocyan, Phykohämatin usw. bezeichnet werden, ist vorläufig nur wenig Positives bekannt. Nach Kylin enthält das Phykoerythrin und Phykocyan aus *Ceramium rubrum* eine Eiweiß- und eine Farbstoffkomponente.

Curcumin: $C^{19}H^{14}O^{4}(O.CH^{3})^{2}$ nach Ciamician und Silber (Curcumagelb), ist neben ätherischem Öl (s. S. 1383) in der Curcumawurzel, der Wurzel von *Curcuma longa* und *C. viridiflora* enthalten. Zur Darstellung desselben erschöpft man zerkleinerte Curcumawurzel im Soxhletschen Extraktionsapparat (s. Milch) mit Schwefelkohlenstoff und extrahiert dann den Rückstand in der gleichen Weise mit Äther. Die nach dem Abdestillieren des Äthers verbleibende Masse wird mit kaltem Alkohol gewaschen und alsdann wiederholt aus siedendem Methylalkohol oder siedendem Benzol umkristallisiert (Jackson, Menke). Das Curcumin bildet rotgelbe, bei 183° schmelzende Prismen, welche in Alkohol und Äther, besonders in der Wärme, leicht löslich sind. In Benzol ist es in der Kälte sehr wenig (1 : 2000), in Schwefelkohlenstoff, auch in der Wärme, gar nicht löslich. Die Lösungen des Curcumins sind intensiv gelb gefärbt und zeigen grünliche Fluoreszenz. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es mit intensiv rotbrauner Farbe gelöst. Durch Kalk- und Barytsalze wird die Lösung des Curcumins rotbraun, durch Bleisalze feurigrot gefällt. Durch Borsäurelösung wird das Curcumin erst nach dem Trocknen rotbraun gefärbt; verdünnte Säuren verhindern die Reaktion nicht, verdünnte Ätzalkalien führen dagegen die rotbraune Farbe in Blaugrün über: Reaktion auf Borsäure (s. I. anorg. Teil, S. 465). — Kocht man eine alkoholische Curcuminlösung bei Gegenwart von Borsäure mit verdünnter Schwefelsäure, so nimmt die Flüssigkeit eine rote Färbung an; beim Erkalten oder auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein rotes, metallisch grün glänzendes Kristallpulver, das sogenannte Rosocyanin, ab (Schlumberger). Clarke und Jackson betrachten das Rosocyanin als ein Isomeres des Curcumins, welchem ebenso wie dem Curcumin die Formel

$C^{21}H^{20}O^6$ zukommen soll. Das Rosocyanin ist in Wasser und in Äther unlöslich; Alkohol löst es mit roter, auf Zusatz von Ätzalkali vorübergehend in Lasurblau übergehender Farbe. Konzentrierte Mineralsäuren lösen das Curcumin nur in geringer Menge auf, und zwar unter Zersetzung mit carmoisinroter Farbe. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure, von Chromsäure in Terephtalsäure, durch schmelzendes Ätzkali in Protocatechusäure übergeführt. Kaliumpermanganat liefert neben anderen Produkten etwas Vanillin. Beim Kochen mit wässeriger Kalilauge wird das Curcumin unter Bildung von Vanillinsäure (s. S. 1138) und Ferulasäure (s. S. 1217) zersetzt (Kostanecki).

Essigsäureanhydrid führt das Curcumin in Diacetyl-Curcumin: $C^{19}H^{12}O^2(O.CH^3)^2(O.C^2H^3O)^2$, über; gelbe, bei 170° schmelzende Nadeln. Benzoylchlorid verwandelt das Curcumin in Pyridinlösung in Tribenzoyl-Curcumin: $C^{21}H^{17}(C^7H^5O)^3O^6$; gelbe, bei 177° schmelzende Nadeln. Durch Natriumamalgam wird Curcumin zu Hydrocurcumin reduziert; bräunlichweißes, gegen 100° schmelzendes Pulver, welches in Wasser unlöslich, in Äther wenig löslich, in Alkohol, Eisessig und Kalilauge leicht löslich ist. Wird Curcumin mehrere Stunden lang mit Zinkstaub und Essigsäure gekocht, so wird Hydrocurcuminanhydrid als ein schmutzigweißes, gegen 120° schmelzendes Pulver gebildet, welches sich ähnlich wie Hydrocurcumin verhält. Hydroxylamin und Phenylhydrazin reagieren ebenfalls mit Curcumin. Brom erzeugt in Schwefelkohlenstofflösung amorphes Curcuminhexabromid: $C^{21}H^{20}O^6Br^6$, in Eisessiglösung rotes, amorphes Hexabromcurcumin: $C^{21}H^{14}Br^6O^6$ (?) (Jackson, Menke).

Die Verwendung des Curcumagelbs zum Färben von Wolle und Seide ist eine sehr geringe. Im unreinen Zustande findet dasselbe in Gestalt von Curcumatinktur (aus 1 Tl. zerkleinerter Curcumawurzel und 7,5 Tln. Alkohol unter Anwendung von Wärme bereitet) und von Curcumapapier (Schreibpapier oder bestes Filtrierpapier, welches mit obiger zuvor filtrierten und dann noch mit 3 Tln. Alkohol und 4 Tln. Wasser verdünnten Tinktur gefärbt und dann getrocknet ist) zur Erkennung alkalisch reagierender Flüssigkeiten Verwendung. Der Curcumafarbstoff ist jedoch ein weniger empfindliches Reagens als der Farbstoff des Lackmus. Gutes Curcumapapier werde durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und 25 ccm Wasser sofort gebräunt.

Zur Erkennung des Curcumagelbs läßt man einen Chloroform- oder Ätherauszug desselben auf einem Papier eintrocknen, welches mit phosphorsäurehaltiger Borsäurelösung imprägniert ist; das Papier nimmt alsdann eine rotbraune Färbung an, die nach dem Trocknen des Papieres durch verdünnte Natronlauge oder durch Ammoniak in Blaugrün oder Grünschwarz übergeht.

Droserafarbstoffe. Die Wurzelknollen der australischen *Drosera Whittakeri* enthalten zwei Farbstoffe, die durch Auskochen mit Alkohol, Verdunsten der Auszüge, Fällen des Rückstandes mit Wasser, Sublimieren des Niederschlages und Umkristallisieren des Sublimats aus Alkohol oder Eisessig erhalten werden. Hierbei scheiden sich zunächst rote, glänzende, bei 192 bis 193° schmelzende Tafeln der Verbindung $C^{11}H^8O^5$, Trioxymethylnaphtochinon, aus, während aus der Mutterlauge rote, bei 164 bis 165° schmelzende Nadeln der Verbindung $C^{11}H^8O^4$ auskristallisieren (Rennie).

Euxanthinsäure: $C^{19}H^{16}O^{10} + 3H^2O$ (Purreesäure, Porrisäure), kommt, im wesentlichen an Magnesium gebunden, im Purree (Piuri, Indisch Gelb) vor (Erdmann, Laurent, Stenhouse, Baeyer, Graebe u. a.). Das Purree kommt aus Ostindien und China in kugeligen, etwa 100 g schweren, außen braunen, innen schön gelben Massen in den Handel. Dieselben sollen aus dem eingetrockneten Harn von Kamelen,

Büffeln und Elefanten bestehen, jedoch werden sie auch als der Bodensatz des Harns jener Tiere nach dem Genusse gewisser Früchte (z. B. von *Mangostana mangifer*), oder auch als Darm- oder Gallensteine betrachtet. Zu Monghyr in Bengalen wird Purree aus dem Harn von Kühen, die nur mit den Blättern von Mango (*Garcinia Mangostana*) gefüttert werden, durch Eindampfen und Absetzenlassen gewonnen. Nach dem Genuß von Euxanthon tritt auch ein Teil desselben als Euxanthinsäure im Harn auf (E. Külz). Das Purree dient zur Darstellung des *Jaune Indien* oder *Indian Yellow*. Zur Gewinnung der Euxanthinsäure kocht man das Purree mit Wasser, welches nur wenig von dem euxanthinsauren Magnesium löst, aus und behandelt dann den Rückstand mit heißer, verdünnter Salzsäure. Die aus dem Filtrat auskristallisierende Euxanthinsäure wird hierauf mit kaltem Wasser gewaschen, mit Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen, das auskristallisierende Ammoniumsalz durch Salzsäure zerlegt und die freie Säure aus Alkohol umkristallisiert.

Die Euxanthinsäure bildet glänzende, strohgelbe Nadeln, welche wenig in kaltem Wasser, etwas mehr in heißem Wasser, leicht in siedendem Alkohol und in Äther löslich sind. Die meisten Salze derselben lösen sich wenig oder gar nicht in Wasser. Aus Wasser kristallisiert die Euxanthinsäure mit 3 Mol. H^2O, aus Alkohol nur mit 1 Mol. H^2O. Beim Erhitzen auf 160 bis 180° zerfällt sie in CO^2, H^2O und Euxanthon: $C^{13}H^8O^4$ (Purrenon, Porron). Letztere Verbindung entsteht auch beim Erhitzen der euxanthinsauren Salze, beim Lösen von Euxanthinsäure in konzentrierter Schwefelsäure, sowie beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Euxanthinsäure in absolutem Alkohol. Mit Schwefelsäure von 3 Proz. auf 140° erhitzt, zerfällt die Euxanthinsäure in Euxanthon und Glycuronsäureanhydrid: $C^6H^8O^6$, Glycuron (s. S. 607).

Die Euxanthinsäure ist daher, ähnlich wie die Urochloralsäure (siehe S. 386), als eine „gepaarte Glycuronsäure", d. h. als ein Kondensationsprodukt der aldehydartigen Glycuronsäure mit dem phenolartigen Euxanthon zu betrachten.

Das Euxanthon ist als Dioxydiphenylenketonoxyd: $CO{<}{C^6H^3(OH) \atop C^6H^3(OH)}{>}O$ (Dioxyxanthon), aufzufassen. Es bildet blaßgelbe, sublimierbare Nadeln oder Blätter, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in Äther, leicht löslich in kochendem Alkohol und in Kalilauge sind. Es schmilzt bei 236 bis 237°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Hydrochinon, Resorcin und die in gelben Warzen oder Nadeln kristallisierende Euxanthonsäure: $C^{13}H^{10}O^5$ (Tetraoxybenzophenon: $[C^6H^3(OH)^2]^2CO$). Werden die Dämpfe des Euxanthons im Wasserstoffstrome über erhitzten Zinkstaub geleitet, so geht es in das in weißen, bei 99° schmelzenden Schuppen kristallisierende Methylendiphenylenoxyd: $CH^2{<}{C^6H^4 \atop C^6H^4}{>}O$, über (Graebe).

Synthetisch wird das Euxanthon erhalten durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf ein Gemisch von α-Dioxybenzoesäure: $C^6H^3(OH)^2{-}CO.OH$ (β-Resorcylsäure), und Hydrochinoncarbonsäure: $C^6H^3(OH)^2{-}CO.OH$, und Destillation des entstandenen Produktes (Kostanecki).

Ein Isoeuxanthon entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Diphenylenketonoxyd (Xanthon): $CO{<}{C^6H^4 \atop C^6H^4}{>}O$ (durch Kochen von Salicylsäure mit Essigsäureanhydrid und Destillieren des entstandenen Produktes darstellbar, s. auch S. 1182), Reduktion der hierbei gebildeten Dinitroverbin-

dung und Erhitzen der hierdurch erzeugten Diamidoverbindung mit verdünnter Salzsäure auf 220 bis 260°. Das Isoeuxanthon bildet gelbe, bei 330° schmelzende Nadeln (Graebe).

Kalte Salpetersäure von 1,31 spez. Gew. verwandelt die Euxanthinsäure in Nitroeuxanthinsäure: $C^{19}H^{15}(NO^2)O^{10}$, beim Erhitzen damit entsteht Trinitroeuxanthon: $C^{13}H^5(NO^2)^3O^4$ (Porphyrinsäure, Kokkinonsäure), und bei weiterer Einwirkung Trinitroresorcin (s. S. 1109) und Oxalsäure.

Flemingin: $C^{12}H^{12}O^3$, und Homoflemingin: $C^{12}H^{12}O^3$ (?), finden sich neben rotgefärbten Harzen in den „Waras", einem purpurfarbenen, harzigen, dem Kamala ähnlichen Pulver, welches die Wurzelrinde von *Flemingia congesta*, einem indischen Strauche, bedeckt. Das Flemingin bildet orangerote, kleine Nadeln, die bei 171 bis 172° schmelzen. Es löst sich leicht in heißem Alkohol und in Essigsäure. Die alkoholische Lösung des Flemingins wird durch Eisenchlorid braunschwarz gefärbt. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Salicylsäure, Essigsäure und anscheinend Ortho-Oxyzimtsäure vom Schmelzpunkt 183°. Das Homoflemingin ist ein gelber, kristallinischer, bei 165 bis 166° schmelzender Farbstoff (A. G. Perkin).

Fukugetin: $C^{17}H^{12}O^7$ (Perkin), $C^{20}H^{16}O^7$ (Ito), ist ein gelber, in Japan verwendeter Farbstoff, welcher durch Spaltung eines in der Rinde von *Garcinia spicata* enthaltenen Glycosids erhalten wird. Gelbe, bei 288 bis 290° schmelzende Prismen, die sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Kalilauge lösen. Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet.

Gossypetin: $C^{15}H^{10}O^8$, ist nach A. G. Perkin die färbende Materie der Baumwollenblüten, *Gossypium herbaceum*, welche Ähnlichkeit mit dem Thujetin (s. S. 2009) zeigt. Das Gossypetin ist das Spaltungsprodukt eines in den Baumwollenblüten enthaltenen Glycosids, des **Gossypetrins:** $C^{21}H^{20}O^{13}$. Dasselbe bildet kleine, glänzende, orangegelbe Nadeln, die sich wenig in Wasser und in absolutem Alkohol lösen. Schmelzp. 200 bis 202°. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Gossypetrin das in gelben Nadeln kristallisierende Gossypetin. Letzteres löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol. Es schmilzt bei 295 bis 300°. In Ätzalkalien löst sich das Gossypetin mit orangeroter Farbe. Das Hexaacetylgossypetin: $C^{15}H^4O^2(O.C^2H^3O)^6$, bildet farblose, bei 229 bis 230° schmelzende Nadeln. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und Protocatechusäure.

Das Glycosid Gossypetrin: $C^{21}H^{20}O^{13}$, findet sich auch in den Blüten von *Hibiscus subdariffa* und von *Thespasia lampas*, neben Quercetin und Hibiscetin, einem in gelblichen, bei 340° schmelzenden, in Wasser löslichen Blättchen kristallisierenden Farbstoff.

Die Blüten von *Gossypium herbaceum* enthalten außer Gossypetrin noch weitere Glycoside, wie das **Quercimeritrin:** $C^{21}H^{20}O^{12} + 3H^2O$, in gelben, bei 248° schmelzenden Tafeln kristallisierend und bei der Hydrolyse in Traubenzucker und Quercetin (s. S. 1905) zerfallend, und das in gelblichen, bei 218° schmelzenden Nadeln kristallisierende **Isoquercitrin:** $C^{21}H^{20}O^{12}$, bei der Hydrolyse ebenfalls Quercetin liefernd (A. G. Perkin).

Mangostin: $C^{22}H^{20}O^5$, welches sich in den Schalen der Früchte von *Garcinia Mangostana* findet (Schmid), wird erhalten, indem man dieselben zunächst mit heißem Wasser und dann mit heißem Alkohol auszieht. Der alkoholische Auszug wird durch Destillation von Alkohol befreit, der Rückstand zur Trockne verdampft, zerrieben und noch anhaltend mit Wasser aus-

gewaschen. Das Ungelöste wird hierauf getrocknet, mit absolutem Alkohol extrahiert und die filtrierte Lösung mit etwas Essigsäure und alsdann mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Nach der Klärung wird die filtrierte Flüssigkeit schließlich in flachen Schalen der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind durch Umkristallisation aus heißem Alkohol, unter Anwendung von etwas Tierkohle, zu reinigen. Das Mangostin bildet gelbe, sublimierbare, bei 173° (Liechti) schmelzende Blättchen, welche unlöslich in Wasser und Petroleumäther, schwer löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig sind. Von Ätzalkalien wird es leicht mit grünlicher Fluoreszenz gelöst. Eisenchloridlösung färbt das Mangostin grünlichschwarz. Durch Natriumamalgam wird das Mangostin in Isomangostin, ein braunrotes Pulver, dessen Lösung durch Eisenchlorid nicht gefärbt wird, verwandelt (Liechti).

Hämatoxylin: $C^{16}H^{14}O^6 + 3H^2O$, Oxybrasilin, findet sich in dem Blau- oder Campechenholz, dem von Splint und Rinde befreiten Kernholz von *Haematoxylon Campechianum* (Chevreul, Erdmann). Man stellt es am besten aus dem käuflichen, trockenen Blauholzextrakt (dem wässerigen Extrakt des Campechenholzes) dar, indem man dasselbe mit viel Sand mengt und wiederholt mit wasserhaltigem Äther auskocht. Die erhaltenen Auszüge werden durch Abdestillieren bis zur Sirupkonsistenz konzentriert und nach Zusatz von etwas Wasser der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle werden nach dem Abpressen und Waschen mit kaltem Wasser aus kochendem Wasser unter Zusatz von etwas schwefliger Säure oder von Natrium- oder Ammoniumbisulfit umkristallisiert (Hesse). Das Hämatoxylin kristallisiert gewöhnlich mit 3 Mol. H^2O in farblosen, glänzenden, quadratischen Säulen, seltener mit 1 Mol. H^2O in rhombischen Kristallen. Bei 100 bis 120° verlieren die Kristalle gewöhnlich unter Schmelzung ihren Wassergehalt. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol und Äther. Die wässerige Lösung besitzt stark süßen Geschmack und ein Drehungsvermögen nach rechts. Am Licht nimmt das Hämatoxylin allmählich rötliche Färbung an. Von wässerigem Ammoniak, sowie von ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es bei Luftzutritt mit blauvioletter Farbe gelöst. Die ammoniakalische Lösung absorbiert an der Luft Sauerstoff und enthält dann Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^6$ (s. unten). Die gleiche Verbindung entsteht beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung (Reim). Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure wird Oxalsäure gebildet. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Pyrogallol; letzteres tritt auch bei der trockenen Destillation des Hämatoxylins auf. Barytwasser und Bleiessig erzeugen in wässeriger, luftfreier Hämatoxylinlösung zunächst einen weißen, bei Luftzutritt bald blau werdenden Niederschlag. Alaunlösung färbt die Hämatoxylinlösung schön rot, Kaliumdichromat allmählich schwarz, Ammoniumvanadat tief blauschwarz. Zinnchlorür erzeugt einen rosenroten, Kupfersalze geben einen grünlichgrauen, bald blau werdenden, Eisenoxydsalze einen schwarzvioletten Niederschlag. Fehlingsche Kupferlösung und Silbernitratlösung werden schon bei gewöhnlicher Temperatur reduziert. Das Hämatoxylin scheint in naher Beziehung zum Brasilin (s. S. 2019) zu stehen, von dem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Atoms Sauerstoff bzw. einer Hydroxylgruppe: OH, unterscheidet.

Die wässerige Lösung des Hämatoxylins ist ein empfindliches Reagens auf freies Ammoniak, sowie überhaupt auf alkalisch reagierende Stoffe: eintretende Purpurfärbung —. Dasselbe findet daher als Indikator in der Maßanalyse (siehe S. 1765), sowie zur Herstellung von Reagenzpapier Ver-

wendung (bisweilen auch nur in Gestalt eines alkoholischen Campechenholzauszuges).

Durch Einwirkung von Brom auf eine heiße Lösung von Hämatoxylin in Eisessig entstehen rote, spießige Kristalle von Dibromhämatoxylin: $C^{16}H^{12}Br^{2}O^{6}$. Acetylchlorid erzeugt in der Wärme feine, glänzende, bei 165 bis 166⁰ schmelzende Nadeln von Pentaacetylhämatoxylin: $C^{16}H^{9}(C^{2}H^{3}O)^{5}O^{6}$. Beim Erhitzen mit Jodmethyl und Natriummethylat oder mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung geht das Hämatoxylin zunächst in Tetramethylhämatoxylin: $C^{16}H^{10}(CH^{3})^{4}O^{6}$, kleine, bei 139 bis 140⁰ schmelzende Nadeln, und bei weiterer Methylierung in Pentamethylhämatoxylin: $C^{16}H^{9}(CH^{3})^{5}O^{6}$, über; tafelförmige, bei 144 bis 147⁰ schmelzende, in Alkohol schwer lösliche Kristalle (Herzig). Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert das Tetramethylhämatoxylin Metahemipinsäure (s. S. 1740) und Tetramethylhämatoxylon: $OH . C^{16}H^{7}O^{2}(O . CH^{3})^{4}$; farblose, bei 195⁰ schmelzende Kristalle. Durch Oxydation mit $KMnO^{4}$ geht das Tetramethylhämatoxylin in Hämatoxylinsäure: $C^{20}H^{20}O^{10}$, über; farblose, bei 180⁰ schmelzende Tafeln (A. G. Perkin).

Das Campechenholzextrakt, welches zur Schwarzfärbung von Tuch und zur Darstellung von Tinte (mit $K^{2}Cr^{2}O^{7}$) Verwendung findet, läßt sich leicht erkennen an den Farbenveränderungen, welche eine wässerige Lösung durch Ätzalkalien, Alaunlösung, Kaliumdichromat, Eisensalze, Ammoniumvanadat usw. erleidet (s. oben).

Zur Wertbestimmung des Campechen- oder Blauholzextraktes ermittelt Reinhard den Wassergehalt (a), den in Äther löslichen Teil (Hämatoxylin, b), den in heißem Alkohol löslichen Teil (Hämateïn, c) und das Ungelöste (d). Es wurde ermittelt in (Proz.):

	a	b	c	d
Käuflichem Hämateïn	10,1	54,5	28,7	6,7
Französischem Blauholzextrakt	15,2	54,6	20,0	10,2
Sandford „	20,4	51,4	10,8	17,4

Noch besser dürfte sich der Wert des Campechenholzextraktes durch Probefärben von Wolle, die mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure gebeizt ist, unter Benutzung eines guten Vergleichsextraktes, ermitteln lassen.

Eine Verfälschung des Blauholzextraktes durch Melasse usw. ermittelt Lauber, indem er eine Lösung desselben mit Hefe vergären läßt und dann nach vollendeter Gärung den gebildeten Alkohol durch Destillation bestimmt. Auch durch Ausfällen der wässerigen Extraktlösung mit Bleiessig, Entbleien des Filtrates durch $H^{2}S$ und Prüfen der von $H^{2}S$ befreiten Flüssigkeit mit Fehlingscher Kupferlösung dürfte sich die Gegenwart von Melasse leicht dartun lassen. Einen Anhalt liefert hier auch die Bestimmung des Aschengehaltes, der auf wasserfreies Extrakt berechnet bei reinem Campechenholzextrakt höchstens 1,5 Proz. beträgt.

Annähernd läßt sich nach v. Cochenhausen die Menge der in dem Campechenholz enthaltenen Melasse auch in folgender Weise ermitteln: 0,5 g Extrakt (auf Trockensubstanz berechnet) werden in 200 ccm Wasser gelöst, hierauf wird die Lösung mit 2 bis 3 g frisch gefälltem, gut ausgewaschenem Eisenhydroxyd versetzt und damit $^{1}/_{4}$ Stunde lang gekocht. Hierdurch wird das Hämatoxylin zu Hämateïn oxydiert und als Hämateïneisenoxyd ausgefällt, ebenso werden auch die Gerbsäuren usw. abgeschieden. Filtriert man alsdann den Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser nach, dampft das Filtrat in einem gewogenen Schälchen ein und trocknet den Rückstand eine

Stunde lang bei 100°, so bleiben bei reinem Extrakt nur 2 bis 2,5 Proz. von der zur Prüfung angewendeten Trockensubstanz zurück.

Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^{6}$, ist das Umwandlungsprodukt des Hämatoxylins (s. oben), welches aus letzterem bei Gegenwart einer Base durch Einwirkung der Luft gebildet wird. Dasselbe scheidet sich als Ammoniumverbindung in kleinen, violettschwarzen Kristallen ab, wenn eine ammoniakalische Hämatoxylinlösung in flachen Gefäßen der Luft ausgesetzt wird. Aus dem Hämateïn-Ammoniak: $C^{16}H^{10}(NH^{4})^{2}O^{6}$, wird das Hämateïn durch Erhitzen auf 130° oder durch Behandeln mit Essigsäure gewonnen. Direkt läßt sich das Hämateïn erhalten, wenn man eine heiße Lösung von 1 g Hämatoxylin in 10 ccm Wasser mit einer heißen Lösung von 0,2 g Natriumjodat in 2 ccm Wasser versetzt und das Gemisch dann erkalten läßt. Das Hämateïn bildet dunkelgrüne, metallglänzende, in dünnen Schichten rot durchscheinende Blättchen, die sich wenig in kaltem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol lösen. Bei der Umkristallisation aus Äther scheidet es sich in metallglänzenden, roten Kristallen ab. Von konzentrierten Lösungen der Ätzalkalien wird es mit blauer, von verdünnter Natronlauge mit hellroter Farbe gelöst. Beim Kochen mit wässeriger schwefliger Säure wird es in ein farbloses, leicht lösliches Additionsprodukt übergeführt, aber nicht in Hämatoxylin zurückverwandelt. Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure geht das Hämateïn in Isohämateïnsulfat: $C^{16}H^{12}O^{6}.SO^{3}$, über, welches durch Zusatz von Eisessig als orangeroter Niederschlag abgeschieden wird (Perkin, Hummel). Wird Hämateïn mit rauchender Salzsäure auf 100° erhitzt, die Masse dann zur Trockne verdunstet, der Rückstand in heißem Wasser und etwas Salzsäure gelöst und die Lösung mit starker Salzsäure gefällt, so entsteht Hämateïnchlorhydrin: $C^{16}H^{11}O^{5}Cl$, welches kleine, rote, in Wasser leicht lösliche Kristalle bildet. Durch $Ag^{2}O$ geht letzteres in Isohämateïn: $C^{16}H^{12}O^{6}$, eine amorphe, metallglänzende Masse, über (Perkin, Hummel).

β-Hämateïn: $C^{16}H^{12}O^{6}$, entsteht in kleinen, braunroten Kristallen beim Stehenlassen einer mit einigen Tropfen starker Salpetersäure versetzten ätherischen Hämatoxylinlösung. Es ist in Wasser leichter löslich als Hämateïn (Reim).

Lapachosäure: $C^{15}H^{14}O^{3}$ (Lapachol, Grönhartin, Greenhartin, Taigusäure), findet sich im Taigu- oder Lapachoholz, von verschiedenen südamerikanischen Bignoniaceen abstammend (Paternò), im Grünharz, Greenharz von Surinam (Stein) und in Bethabana, einem südafrikanischen Holz (Greene, Hooker). Zur Darstellung werden diese Materialien mit Wasser und etwas Soda wiederholt ausgekocht, die erkalteten, filtrierten Auszüge mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit Äther ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Die Lapachosäure bildet kleine, gelbe, monokline, bei 138° schmelzende Prismen, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, wenig löslich in Äther sind. Ätzende und kohlensaure Alkalien lösen sie mit roter Farbe. Salpetersäure bildet daraus Phtalsäure, alkalische Chamäleonlösung Oxalsäure. Durch Glühen mit Zinkstaub entsteht Isobutylen und Naphtalin. Mit Kalilauge und Zinkstaub erwärmt, geht die Lapachosäure in unbeständige Hydrolapachosäure über. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor wird neben β-Dinaphtyl: $C^{20}H^{14}$, ein bei 304 bis 306° siedender, flüssiger Kohlenwasserstoff: Amylnaphtalin (?), gebildet. Durch Lösen in rauchender Schwefelsäure geht die Lapachosäure in das isomere β-Lapachon: $C^{15}H^{14}O^{3}$, über; orangerote, bei 155 bis 156° schmelzende Nadeln. Ein weiteres Isomeres, das α-Lapachon, wird gebildet, wenn die Lapachosäure mit Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig $1\frac{1}{4}$ Stunden auf 100° erhitzt wird; das

α-Lapachon bildet hellgelbe, bei 117° schmelzende Nadeln (Hooker). Brom erzeugt in Eisessiglösung Monobromlapachosäure: $C^{15}H^{13}BrO^{3}$, aus Alkohol kristallisiert, orangerote, glasglänzende, bei 139 bis 140° schmelzende Täfelchen bildend. Durch Essigsäureanhydrid wird in der Wärme die in gelben, bei 82 bis 83° schmelzenden Nadeln kristallisierende Acetyllapachosäure gebildet. Die Lapachosäure scheint ein Abkömmling des α-Naphtochinons, ein Oxyamylennaphtochinon: $C^{10}H^{4}O^{2}.(OH).(CH{=}CH{-}C^{3}H^{7})$, zu sein; sie verhält sich wie eine einbasische Säure. Eine mit der Lapachosäure isomere Verbindung entsteht beim Erhitzen von Oxynaphtochinon mit Essigsäure und Valeriansäurealdehyd.

Lapachonon: $C^{16}H^{16}O^{2}$, wird aus Lapachoholz durch Dampfdestillation gewonnen. Dasselbe bildet glänzende, bei 61,5° schmelzende Blättchen, deren Lösung in Alkohol sich am Licht dunkel färbt, im Dunkeln jedoch wieder entfärbt wird. Mit Pikrinsäure geht es eine kristallisierbare Verbindung ein. Salpetersäure oxydiert es zu Phtalsäure (Crosa, Mannelli).

Lotusin: $C^{28}H^{31}NO^{16}$, findet sich in dem Kraut von *Lotus arabicus*. Zur Darstellung desselben wird die getrocknete Pflanze mit Methylalkohol heiß extrahiert, der Auszug eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und die filtrierte Lösung mit Bleiacetat versetzt. Nach Entfernung des Bleies aus der abermals filtrierten Flüssigkeit durch $H^{2}S$ wird dieselbe zum Sirup eingedampft und letzterer der Kristallisation überlassen. Die allmählich ausgeschiedenen Kristalle sind dann zwischen Tonplatten zu pressen und aus heißem Alkohol umzukristallisieren.

Das Lotusin bildet hellgelbe Nadeln, welche durch ein in der Lotuspflanze enthaltenes Enzym, die Lotase, und durch verdünnte Salzsäure in Lotoflavin: $C^{15}H^{10}O^{6}$, Traubenzucker und Cyanwasserstoff gespalten werden.



$$C^{28}H^{31}NO^{16} + 2\,H^{2}O = C^{15}H^{10}O^{6} + 2\,C^{6}H^{12}O^{6} + HCN.$$

In alkoholischer Kalilauge von 20 Proz. löst sich das Lotusin unter Entwickelung von Ammoniak und Bildung des Kaliumsalzes der Lotusinsäure: $C^{28}H^{32}O^{18}$, auf. Letzteres wird beim Erwärmen mit Salzsäure in Lotoflavin, Traubenzucker und Dextrosecarbonsäure (s. S. 566) gespalten. Ob das Lotusin ein Maltosid ist, ist unentschieden.

Das Lotoflavin: $C^{15}H^{6}O^{2}(OH)^{4}$, ist eine gelbe, kristallinische Verbindung, die schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin und β-Resorcylsäure (siehe S. 1191), Dunstan, Henry.

Luteolin: $C^{15}H^{10}O^{6} + 2\,H^{2}O$, der gelbe Farbstoff des Wau, *Reseda luteola* (Chevreul, Moldenhauer, Schützenberger, Herzig, Perkin, Kostanecki u. a.), wird gewonnen, indem man die Pflanze mit Wasser, dem der achte Teil Alkohol von 50 Proz. zugesetzt ist, auskocht, den Auszug heiß filtriert und erkalten läßt. Das in grauen Flocken ausgeschiedene unreine Luteolin wird alsdann in wenig heißem Alkohol gelöst, die Lösung in Wasser hineinfiltriert und die trübe Mischung zum Kochen erhitzt. Die weitere Reinigung des beim Erkalten wieder ausgeschiedenen Luteolins geschieht durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol.

Das Luteolin bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln, welche 2 Mol. Kristallwasser enthalten. Es schmilzt unter Zersetzung bei 327°. Es ist löslich in 14000 Tln. kalten und in 5000 Tln. kochenden Wassers, in 37 Tln. Alkohol und in 625 Tln. Äther. Ammoniak, ätzende und kohlensaure Alkalien lösen es mit tiefgelber Farbe. Beim Schmelzen mit Kalihydrat wird es in Phloroglucin und Protocatechusäure zerlegt. Kochende Salpetersäure oxydiert es zu Oxalsäure. Wenig Eisenchlorid ruft eine grüne Färbung hervor.

Durch Einwirkung von CH^3J und KOH und Methylalkohol geht das Luteolin in Tetramethylluteolin: $C^{15}H^6O^2(O.CH^3)^4$, über; nadelförmige, bei 191 bis 192⁰ schmelzende Kristalle (Perkin). Essigsäureanhydrid verwandelt das Luteolin in Tetraacetylluteolin: $C^{15}H^6O^2(O.C^2H^3O)^4$; farblose, glänzende, bei 223 bis 226⁰ schmelzende Nadeln (Herzig).

Luteolin findet sich neben farblosem **Genisteïn:** $C^{14}H^{10}O^5$, auch in *Genista tinctoria.* Das Genisteïn bildet farblose Nadeln; sein Acetylderivat: $C^{14}H^7O^2(O.C^2H^3O)^3$, schmilzt bei 197 bis 201⁰. Beim Kochen mit Kalilauge liefert das Genisteïn Phloroglucin und Para-Oxyphenylessigsäure (s. S. 1187) — Perkin, Newbury —.

Synthetisch wird das Luteolin erhalten, indem man zunächst Aceto-Trimethylphloroglucin: $C^6H^2(O.CH^3)^3.CO-CH^3$, mit Veratrumsäureäthyläther durch Einwirkung von Natrium in Xylollösung kondensiert und das Reaktionsprodukt dann längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure kocht (Kostanecki, Rozycki, Tambor).

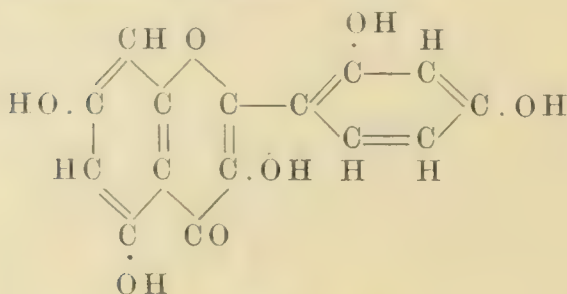
Morin: $C^{15}H^{10}O^7 + 2H^2O$ (Morinsäure), findet sich neben Maclurin (s. S. 1484) im Gelbholz, dem Stammholz von *Morus tinctoria* s. *Maclura tinctoria* (Chevreul, Wagner, Hlasiwetz, Pfaundler, Löwe), sowie nach Perkin in dem Holz von *Artocarpus integrifolia* (neben Cyanomaclurin). Behufs Gewinnung desselben wird das bei der Darstellung des Maclurins (s. S. 1485) ausgeschiedene Rohmorin mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, um den beigemengten Morinkalk zu zersetzen, das ausgeschiedene Morin nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen, in kochendem Alkohol gelöst und die Lösung noch heiß zu zwei Drittel ihres Volums mit heißem Wasser versetzt. Beim Erkalten scheidet sich das Morin in gelben Nadeln aus, die durch Umkristallisation aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden.

Das Morin bildet glänzende, farblose, schwach bitter schmeckende, schwach sauer reagierende Nadeln, die 2 Mol. H^2O enthalten. An der Luft färbt es sich durch Aufnahme von Ammoniak gelb. Das Morin schmilzt bei 290⁰. Es löst sich in 4000 Tln. kalten und in 1060 Tln. kochenden Wassers. In Alkohol ist es leicht löslich, weniger leicht in Äther. Von wässerigen, ätzenden und kohlensauren Alkalien wird es leicht, und zwar mit tiefgelber Farbe gelöst. Eisenchlorid färbt die alkoholische Morinlösung olivengrün. Durch schmelzendes Kalihydrat wird Phloroglucin, Resorcin und Oxalsäure gebildet. Konzentrierte Salpetersäure erzeugt Trinitroresorcin (s. S. 1109). Wird die saure, wässerige Lösung des Morins mit Natriumamalgam behandelt, so tritt zunächst eine blaue, dann grüne und endlich gelbe Färbung ein; die Lösung enthält alsdann Phloroglucin. Die saure, alkoholische Lösung des Morins färbt sich durch Natriumamalgam rot infolge der Bildung von Isomorin, welches sich beim Abdampfen in roten Kristallen ausscheidet; beim Erhitzen der Lösung unter Zusatz von etwas Ätzkali geht das Isomorin wieder in Morin über. Bei der Destillation des mit 4 Tln. Sand gemischten Morins entsteht eine kleine Menge Paramorin in gelben, wolligen Nadeln. Die Lösung desselben wird durch Eisenchlorid nur wenig gefärbt (Benedickt).

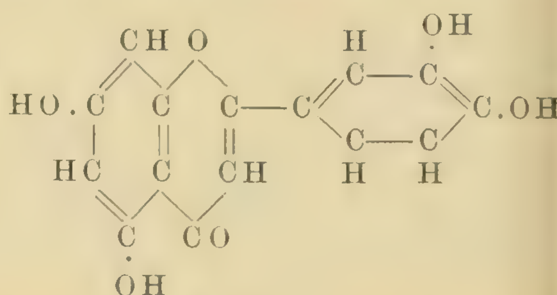
Bei der Oxydation mit Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht aus Morin β-Resorcylsäure: $C^6H^3(OH)^2-CO.OH$, in farblosen, bei 197⁰ schmelzenden Kristallen. Brom erzeugt in Eisessiglösung Tetrabrommorin: $C^{15}H^6Br^4O^7 + 2\frac{1}{2}H^2O$, feine, wasserfrei bei 258⁰ schmelzende Nadeln. Rauchende Schwefelsäure führt im Wasserbade das Morin in Morinsulfosäure: $C^{15}H^9O^7.SO^3H + 2H^2O$, über, die schwer löslich in kaltem Wasser ist.

Synthetisch wird das Morin aus dem Kondensationsprodukt des Aceto-Dimethylphloroglucins: $C^6H^2(OH)(O.CH^3)^2.CO-CH^3$, mit Dimethylresorcylaldehyd: $C^6H^3(O.CH^3)^2.CH:O$, in ähnlicher Weise erhalten wie das Galangin aus dem Kondensationsprodukt des Aceto-Dimethylphloroglucins mit Benzaldehyd (s. S. 1902), Kostanecki, Tambor.

Das Morin steht in der Konstitution dem Luteolin (s. oben) und dem Quercetin (s. S. 1986) nahe:



Morin



Luteolin.

Das **Cyanomaclurin:** $C^{15}H^9O(OH)^5$, welches sich neben Morin in dem Holze von *Artocarpus integrifolia* findet, bildet kleine, farblose, nadelförmige Kristalle. Das Acetylderivat: $C^{15}H^9O(O.C^2H^3O)^5$, schmilzt bei 137°. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entsteht Phloroglucin und β-Resorcylsäure (siehe S. 1191).

Myricetin: $C^{15}H^{10}O^8 + H^2O$, findet sich in der Rinde von *Myrica nagi* und *M. Gale*, sowie in den Blättern von *Rhus coriaria*, *Rh. cotinus* und *Rh. metopium* (Perkin). Auch in den Blättern von *Pistacia lentiscus* und von *Haematoxylon campechianum* kommt Myricetin vor, ebenso in den Gallen von *Pistacia therebinthus*. Zur Darstellung desselben kocht man 1 kg Myricarinde zweimal 6 Stunden mit je 10 Liter Wasser, scheidet aus den vereinigten Filtraten die Gerbstoffe durch Zusatz von 60 g Bleiacetat ab und aus dem Filtrate davon durch weiteren Bleiacetatzusatz dann das Myricetin aus. Der Niederschlag wird hierauf durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt, die Mischung mit Äther ausgeschüttelt und das Ätherextrakt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe glänzende Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen und sich schwer in kochendem Wasser lösen. Die Lösung in verdünnter Kalilauge ist grün gefärbt; an der Luft nimmt dieselbe eine violette Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung braunschwarz. Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Gallussäure und Phloroglucin. Hexaacetylmyricetin: $C^{15}H^4O^2(O.C^2H^3O)^6$, bildet farblose, bei 211° schmelzende Nadeln.

Myricitrin: $C^{21}H^{22}O^{13} + H^2O$, ist in den Mutterlaugen des aus der Rinde von *Myrica nagi* dargestellten Myricetins enthalten. Dasselbe bildet fast farblose, bei 199 bis 200° schmelzende Blättchen, welche schwer löslich in Wasser und in absolutem Alkohol sind. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure wird es in Myricetin und Rhamnose gespalten.

Oroxylin: $C^{19}H^{11}O^3(OH)^3$, ist in der Rinde von *Oroxylum indicum* enthalten. Zur Darstellung desselben wird der alkoholische Auszug der Rinde konzentriert und dann in die 8fache Menge Wasser gegossen. Der Niederschlag wird hierauf gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und alsdann zur weiteren Reinigung nacheinander mit Chloroform, Äther und Petroleumäther extrahiert. Das Ungelöste ist schließlich aus verdünntem Alkohol umzukristallisieren.

Das Oroxylin kristallisiert in goldgelben, bei 225° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Dasselbe wirkt reduzierend auf Silbersalze ein. Durch Oxydation mit $KMnO^4$ entsteht haupt-

sächlich Phtalsäure. Das Triacetyloroxylin: $C^{19}H^{11}O^{3}(O.C^{2}H^{3}O)^{3}$, bildet farblose, bei 151° schmelzende Nadeln (Naylor, Dyer).

Als **Orseille,** Persio und Lackmus werden Farbstoffe bezeichnet, welche aus verschiedenen Flechtenarten durch einen eigentümlichen Gärungsprozeß gebildet werden. Als die Grundsubstanz derselben ist das Orcin: $C^{6}H^{3}(CH^{3})(OH)^{2} + H^{2}O$ (s. S. 1114), zu betrachten, welches zum Teil bereits fertig gebildet in jenen Flechten vorkommt, zum Teil erst als Zersetzungsprodukt der Flechtensäuren erzeugt wird. Bei Gegenwart von Luft, Feuchtigkeit und Ammoniak verwandelt sich das Orcin in das Orceïn: $C^{28}H^{24}N^{2}O^{7}$, welches den wesentlichsten färbenden Bestandteil der Orseille ausmacht:



$$4\,C^{7}H^{8}O^{2} + 2\,NH^{3} + 6\,O = C^{28}H^{24}N^{2}O^{7} + 7\,H^{2}O.$$

Findet die Einwirkung des Ammoniaks und der feuchten Luft auf Orcin bei Gegenwart von Alkalicarbonaten statt, so entsteht, vermutlich durch Oxydation des zunächst gebildeten Orceïns, der Farbstoff des Lackmus.

Das **Orceïn:** $C^{28}H^{24}N^{2}O^{7}$, läßt sich nach Zulkowski leicht erhalten, wenn man 100 Tle. kristallisierten Orcins in einem Kolben in 200 Tln. Salmiakgeist von 22 Proz. löst, diese Lösung mit 1200 Tln. Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. versetzt und diese Mischung 3 bis 4 Tage sich selbst überläßt. Die violette, breiartige Masse wird hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert, der Niederschlag gesammelt, mit Wasser bis zur vollständigen Entfernung der Salzsäure ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet. Aus dem rot gefärbten Filtrat läßt sich noch etwas Orceïn durch Eindampfen und Zufügen von Kochsalz abscheiden. Dem so erhaltenen Rohorceïn läßt sich durch Äther ein gelber Farbstoff entziehen. Nach Entfernung desselben kocht man das Rohorceïn mit Alkohol aus, filtriert von einem in Alkohol unlöslichen, lackmusähnlichen Farbstoff ab, engt die alkoholische Lösung ein und versetzt sie mit heißem Wasser, bis sich auf der Oberfläche goldglänzende Flecke zeigen. Beim ruhigen Stehen scheidet sich das Orceïn allmählich als ein braunes, kristallinisches Pulver aus. Das Orceïn ist unlöslich in Wasser und in Äther, löslich mit carminroter Farbe in Weingeist, Aceton und Essigsäure. In wässerigem Ammoniak löst es sich mit blauvioletter Farbe. Das gleiche ist der Fall bei Anwendung von Lösungen der Ätzalkalien und der Alkalicarbonate. Aus diesen Lösungen scheiden Säuren wieder das Orceïn, die meisten Metallsalze dagegen rote Farbenlacke ab. Durch naszierenden Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und andere reduzierende Agenzien wird das Orceïn entfärbt. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Orceïn mit blauvioletter Farbe.

Orseille. Zur Darstellung der Orseille dienen besonders Flechten der Familien *Roccella* und *Lecanora* (*R. tinctoria*, *R. fuciformis*, *R. Montagnei*, *R. peruensis*, *Lecanora parella*, *L. tartarea* usw.). Die Bereitung der Orseille geschieht besonders in Frankreich und in England. Zu diesem Zweck werden die getrockneten Flechten in ein feines Pulver verwandelt, mit gefaultem Harn oder in neuerer Zeit mit Ammoniaklösung übergossen und einige Wochen der Gärung überlassen. Zuweilen wird dem Gemisch auch etwas Kalk und etwas Alaun, auch wohl etwas Arsenigsäureanhydrid zugesetzt, um die Fäulnis zu verhindern. Die Orseille kommt als ein rötlicher oder purpurfarbener Teig — *Orseille en pâte* — von eigentümlich veilchenartigem Geruch und von alkalischem Geschmack in den Handel. In Frankreich unterscheidet man *Orseille de mer* und *Orseille de terre*, je nachdem zur Gewinnung ausländische Flechten (von den Kanarischen Inseln, den Mittelmeerküsten, Madagaskar, Lima usw.) oder einheimische Flechten (aus der Auvergne, den

Pyrenäen usw.) verwendet werden. Die blauvioletten oder rotvioletten Nuancen der pastenförmigen Orseille werden durch größeren oder geringeren Zusatz von Kalk oder Ammoniak bei der Bereitung bedingt. Orseilleextrakt oder Orseillecarmin wird durch Auslaugen der rohen Orseille und Eindampfen der Lösung in Vakuumapparaten gewonnen. Der Orseillepurpur oder der *Pourpre français* ist ein Orseille-Kalklack, welcher durch Fällung der an der Luft kirschrot gewordenen, ammoniakalischen Lösungen der unreinen Flechtensäuren mit Chlorcalcium erhalten wird. Orseilleblau oder Orseilleviolett resultieren aus den Farbstoffflechten durch gewisse Modifikationen der Darstellungsweise, namentlich in der Menge und in der Art des Ammoniakzusatzes. Der färbende Bestandteil der Orseillepräparate ist, wie bereits erwähnt, im wesentlichen das Orceïn. Das von Kane daraus isolierte Azoerythrin, ebenso die Erythroleïnsäure sind vorläufig nur Stoffe von sehr zweifelhafter Natur.

Der **Persio** (Cudbear, roter Indigo) ist ziemlich dasselbe Präparat wie die Orseille, nur ist derselbe noch getrocknet und durch Mahlen und Beuteln in ein feines, rötlichviolettes Pulver verwandelt. Er wurde früher, besonders in Schottland, aus Lecanoraarten dargestellt, später aber auch in Frankreich, England und Deutschland (Stuttgart) bereitet.

Seit dem Aufblühen der Teerfarbenindustrie haben die roten und violetten Flechtenfarbstoffe in der Färberei nur noch eine geringe Bedeutung.

Zum Nachweis von Orseille oder Persio im Wein versetze man 20 bis 50 ccm desselben mit Bleiessig im Überschuß und filtriere nach dem Absetzen. Orseille enthaltender Wein, der gegenwärtig wohl kaum noch im Handel vorkommt, liefert einen blauen Niederschlag und ein rötlichgelbes Filtrat, Persio enthaltender einen violetten Niederschlag und ein rötlichgelbes Filtrat, wogegen echter Rotwein unter den gleichen Bedingungen eine schiefergraue Fällung und, mit Ausnahme der italienischen, farbstoffreichen Weine (s. unten) ein ungefärbtes Filtrat gibt. Schüttelt man alsdann das Filtrat, in welchem Bleiessig keinen Niederschlag mehr gibt, mit Amylalkohol, so nimmt letzterer bei Anwesenheit von Orseille und Persio eine rote Färbung an. Diese Rotfärbung unterscheidet sich von der des Fuchsins (s. S. 1260), welches unter obigen Bedingungen ebenfalls von Amylalkohol gelöst werden würde, dadurch, daß dieselbe weder auf Zusatz von Salzsäure, noch auf Zusatz von Ammoniak verschwindet, während dies bei der Fuchsinfärbung der Fall ist. Bei vielen sehr dunkel gefärbten (besonders italienischen), sowie bei jungen Rotweinen ist oft das Filtrat vom Bleiniederschlag rötlich gefärbt, diese rötliche Färbung wird jedoch gewöhnlich von Amylalkohol nicht aufgenommen.

Lackmus wird besonders in Holland aus denselben Flechten dargestellt, welche zur Fabrikation der Orseille dienen, namentlich aus Roccella-, Lecanora- und Variolariaarten, die auf den Kanarischen Inseln, den Azoren und in Schweden und Norwegen gesammelt werden. Die Behandlung der Flechten weicht behufs Darstellung von Lackmus dadurch von derjenigen, durch welche Orseille produziert wird, ab, daß man dieselben nicht nur unter Luftzutritt mit ammoniakalischen Flüssigkeiten gären läßt, sondern gleichzeitig Alkalicarbonat zufügt. Zu diesem Zweck werden die gemahlenen Flechten mit ihrem halben Gewicht Pottasche und einem Überschuß von Harn oder Ammoniumcarbonatlösung versetzt und die Masse alsdann einige Wochen lang sich selbst überlassen. Es tritt allmählich eine Gärung ein, durch welche die Masse braun, violett und schließlich blau gefärbt wird. Der entstandene blaue Brei wird alsdann mit Kreide und Gips gemengt und die

durch ein Sieb gegossene Masse zu kleinen Tafeln oder Würfeln geformt, welche im Schatten getrocknet werden.

Aus reinem Orcin erhält man den Lackmusfarbstoff, indem man dasselbe mit Ammoniak und kristallisierter Soda einige Tage lang auf 60 bis 80° bei Luftzutritt erwärmt; es entsteht allmählich eine blauviolette Flüssigkeit, aus welcher Salzsäure den Lackmusfarbstoff abscheidet. Derselbe bildet eine rotbraune amorphe Masse, welche nur wenig in Wasser mit weinroter Farbe, kaum in Alkohol und Äther löslich ist. Mit Alkalien bildet er leicht lösliche, blau gefärbte Salze, deren Färbung auf Zusatz von Säuren in Zwiebelrot übergeht. Das färbende Prinzip des Lackmus scheint hiernach eine rot gefärbte, schwache Säure zu sein, deren Alkalisalze intensiv blau gefärbt sind; der käufliche, in veilchenblauen Würfeln (deren Hauptmasse aus Kreide und Gips besteht) im Handel befindliche Lackmus enthält das Kaliumsalz derselben. Die von Kane aus dem Lackmus isolierten Verbindungen, das Azolitmin, das Erythrolitmin, das Erythroleïn und das Spaniolitmin, von denen die beiden ersten als Kalium- und Calciumsalze die Hauptmasse des färbenden Prinzips ausmachen sollen, sind vorläufig nicht als chemische Individuen anzusehen.

Das Lackmuspigment ist nicht nur sehr empfindlich gegen Säuren und Alkalien, worauf seine Anwendung als Indikator in der Maßanalyse und zur Herstellung von Reagenzpapier beruht, sondern erleidet auch auf andere Weise leicht Veränderungen. Sowohl reduzierende Agenzien (selbst auch Schwefelwasserstoff), als auch oxydierende Stoffe wirken entfärbend auf den Lackmusfarbstoff ein. Auch bei der Aufbewahrung des wässerigen Auszuges in verschlossenen Gefäßen findet allmählich eine Entfärbung statt; bei Luftzutritt wird jedoch die ursprüngliche Färbung meist regeneriert.

Zur Bereitung einer empfindlichen Lackmustinktur befreit man zunächst den käuflichen Lackmus durch Extrahieren mit warmem Alkohol von einem roten, gelbgrün fluoreszierenden Farbstoff, zieht alsdann den Rückstand mit der zehnfachen Menge kalten Wassers aus und filtriert die Lösung, nachdem sie sich durch Absetzen vollständig geklärt hat. Die auf diese Weise erhaltene tiefblaue Flüssigkeit ist alsdann tropfenweise mit so viel verdünnter Schwefelsäure zu versetzen, bis eine Probe des Liquidums bei starker Verdünnung mit reinem destilliertem Wasser (etwa 1 : 100) violett gefärbt erscheint. Die Lackmuslösung werde hierauf vor Staub und Licht geschützt, nötigenfalls unter Zusatz von 10 Proz. Alkohol in offenen oder mit Watte verschlossenen Gefäßen aufbewahrt.

Die dem eigentlichen Lackmuspigment beigemengten indifferenten Farbstoffe lassen sich nach Kretzschmar auch dadurch entfernen, daß man den kalt bereiteten wässerigen Auszug des käuflichen Lackmus mit etwas Sand und so viel Salzsäure eindampft, bis die Flüssigkeit nach dem Entweichen der Kohlensäure noch stark rot gefärbt ist. Die zurückbleibende trockene, braunrote Masse wird alsdann zerrieben, zunächst mit heißem, dann mit kaltem Wasser ausgewaschen und endlich mit heißem Wasser, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt sind, ausgezogen. Die blaue Flüssigkeit werde schließlich, wie oben erörtert ist, mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert.

Ein sehr empfindliches Lackmuspigment — Azolitmin — läßt sich auch in folgender Weise herstellen: 100 g grob gepulverter Lackmus wird 3- bis 4 mal mit heißem Wasser extrahiert, die filtrierten Auszüge werden auf 200 ccm eingedampft, alsdann mit 20 g Salzsäure von 25 Proz. versetzt, und so lange der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, bis alle Salzsäure entfernt ist. Die in dem Dialysator verbleibende Flüssigkeit ist alsdann von außerordentlicher Empfindlichkeit. Zur Isolierung des Farbstoffes dampft

man dieselbe auf ein mäßiges Volum ein, fällt den Farbstoff mit Alkohol aus, sammelt ihn nach dem Absetzen und trocknet ihn bei mäßiger Wärme. Dieses Präparat löst sich leicht in Wasser, besonders nach Zusatz einer Spur Alkali.

Zur Herstellung von Lackmuspapier zieht man Streifen von feinem Schreibpapier oder von bestem Filtrierpapier durch die nach obigen Angaben bereitete, in einem flachen Gefäß befindliche Lackmustinktur hindurch und trocknet die gefärbten Papiere auf Fäden an einem schattigen, vor Säure- und Ammoniakdämpfen geschützten Ort. Bei Anwendung von neutraler Lackmuslösung (s. oben) resultiert hierbei ein neutrales, violett gefärbtes Lackmuspapier, welches sowohl auf Säuren als auch auf Alkalien empfindlich reagiert. Zur Erzielung von blau bzw. rot gefärbtem Lackmuspapier ist es nur erforderlich, jener neutralen Lackmustinktur noch eine Spur verdünnter Kalilauge bzw. verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Das Lackmuspapier ist, geschützt vor Licht, in gut verschlossenen Gefäßen aufzubewahren.

Blaues Lackmuspapier werde durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und 100 ccm Wasser sofort gerötet, rotes Lackmuspapier durch einen Tropfen einer Mischung aus 1 ccm $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge und 100 ccm Wasser sofort gebläut.

Phoenin: $C^{14}H^{16}O^7$, kommt in dem Holz von *Copaifera bracteata* (Purpurholz) vor. Zur Darstellung desselben wird das alkoholische Extrakt mit Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit mit Essigäther ausgeschüttelt. Das Phoenin kristallisiert aus heißem Wasser in farblosen Nadeln, die bei einstündigem Erhitzen auf 150 bis 160^0 in Phoeniceïn: $C^{14}H^{14}O^6$, übergehen. Letzteres kristallisiert aus Methylalkohol in violetten Nadeln, die unlöslich in Wasser und in Äther, leicht löslich in Alkohol sind. Durch Ätzalkalien und durch Ammoniak wird es blau gefärbt. Durch Einwirkung von Salpetersäure wird Trinitroresorcin (s. S. 1109) gebildet (Kleerekoper).

Pipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^3$ (Perezon), findet sich in der als Purgiermittel verwendeten Wurzel von *Trixis Pipitzahuac* oder *Drumerilia Humboldtia* (Mexiko). Zur Darstellung derselben extrahiert man die gepulverte Wurzel mit Alkohol, gießt den genügend konzentrierten Auszug in Wasser von 50^0 und kristallisiert die hierdurch abgeschiedenen goldglänzenden Blättchen aus verdünntem Alkohol oder Benzol um. Sie bildet goldglänzende, sublimierbare, bei 104^0 schmelzende Blättchen, die mit den Wasserdämpfen flüchtig sind. In Wasser ist sie fast unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol usw. In Kalilauge löst sie sich mit tiefvioletter Farbe. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht Monoacetylpipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(C^2H^3O)O^3$, in farblosen, bei 115^0 schmelzenden, rhombischen Prismen. Durch Reduktionsmittel wird die Pipitzahoinsäure in farblose, unbeständige Hydropipitzahoinsäure übergeführt. Hydroxylamin bildet in alkalischer Lösung Amidopipitzahoinsäure: $C^{15}H^{19}(NH^2)O^3$, braune, bei 153 bis 154^0 schmelzende Nadeln. Durch Kochen mit Alkohol, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, geht letztere Säure in Oxypipitzahoinsäure: $C^{15}H^{20}O^4$, über; glänzende, rotgelbe, bei 138^0 schmelzende Blättchen. Wird die Lösung der Oxypipitzahoinsäure in konzentrierter Schwefelsäure auf 60 bis 80^0 erwärmt, so wird durch Wasserzusatz Perezinon: $C^{15}H^{18}O^3$, in gelben, bei 143 bis 144^0 schmelzenden Nadeln abgeschieden (Mylius, Anschütz).

Die Pipitzahoinsäure scheint ein Alkylderivat eines Oxybenzochinons zu sein. Nach Sanders soll jedoch der Pipitzahoinsäure die Formel $C^{10}H^{16}O^2$ zukommen und dieselbe zu dem Campherchinon in Beziehung stehen. Beim Schmelzen der Pipitzahoinsäure mit Kalihydrat sollen Buttersäure und Methyl-Hexylenketon (s. S. 1304) gebildet werden.

Polychroit: $C^{44}H^{70}O^{28}$ nach Kayser, $C^{20}H^{26}O^{11}$ nach Quadrat (Crocin), der Farbstoff des Safrans, der getrockneten Narben von *Crocus sativus*, wird erhalten, indem man den bei 100° getrockneten Safran zunächst mit Äther von fettem Öl usw. befreit, dann mit Wasser kalt erschöpft, letzteren Auszug mit reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle schüttelt, die farbstoffhaltige Kohle auswäscht, trocknet und mit Alkohol von 90 Proz. auskocht. Nach Entfernung des Alkohols verbleibt eine spröde, gelblichbraune Masse, die zerrieben ein rein gelbes Pulver liefert. In Wasser und Alkohol ist der so erhaltene Farbstoff leicht löslich, wenig löslich aber in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther. Konzentrierte Schwefelsäure färbt den Safranfarbstoff zunächst indigblau[1]), dann violett und zuletzt braun; konzentrierte Salpetersäure ruft zunächst eine blaue, dann eine gelbe Färbung hervor. Bleiessig, Kalkwasser und Barytwasser verursachen bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung in der wässerigen Lösung des Polychroits. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt der Polychroit in Glycose (Crocose) und amorphes, rotes Crocetin: $C^{34}H^{46}O^{9}$, welches in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in alkalihaltigem Wasser, sowie in Alkohol und Äther löst. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält sich das Crocetin wie der Polychroit. Nach Schüler besteht das Crocetin aus den Palmitinsäure- und Stearinsäureäthern des Phytosterins (?).

Beim Eingießen der alkoholischen Lösung des Crocetins in alkoholische Ammoniaklösung scheidet sich Crocetinammoniak in mikroskopisch kleinen, seidenglänzenden Nadeln ab. Auch mit Chinin und Brucin soll sich das Crocetin zu gelb gefärbten, kristallinischen Salzen verbinden (Pfyl, Scheitz).

Pikrocrocin: $C^{38}H^{66}O^{17}$ nach Kayser, Safranbitter, scheidet sich allmählich kristallinisch aus dem Ätherauszuge des getrockneten Safrans ab. Dasselbe wird durch Filtrieren von der ätherischen, Fett und ätherisches Öl enthaltenden Lösung getrennt, mit Äther gewaschen und aus siedendem Äther umkristallisiert. Farblose, prismatische, bei 75° schmelzende Kristalle von bitterem Geschmack, die leicht in Wasser und Weingeist, wenig in Äther löslich sind. Durch Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt das Pikrocrocin in Glycose (Crocose), und ein nach Safran riechendes Terpen: $C^{10}H^{16}$. Ob letzteres mit dem Terpen des ätherischen Safranöls (s. S. 1373) identisch ist, ist nicht bekannt.

Wird der Safran zunächst mit Äther und dann mit Chloroform extrahiert, so soll nach Pfyl und Scheitz dem Rückstande durch absoluten Alkohol, neben Crocin, Fruchtzucker und ein weiteres Glycosid entzogen werden, welches bei der hydrolytischen Spaltung Fruchtzucker und ätherisches Safranöl liefert. Die Kenntnis dieses Glycosids ist jedoch, ebenso wie die des Polychroits und des Pikrocrocins, zurzeit noch eine sehr lückenhafte.

Außer glycosidartigen Stoffen enthält der Safran noch einen ungefärbten, bei 63° schmelzenden Kohlenwasserstoff.

Mit dem Polychroit oder Crocin soll nach Rochleder und Meyer der Farbstoff der chinesischen Gelbschoten, der Früchte von *Gardenia grandiflora*, identisch sein, was jedoch von Weiss bestritten wird. Der Gardeniafarbstoff: $C^{58}H^{86}O^{31}$, verhält sich gegen konzentrierte Schwefelsäure und gegen Lösungsmittel wie der Polychroit. Durch erwärmte verdünnte Schwefelsäure soll er in Glycose und in Crocetin: $C^{34}H^{46}O^{11}$, gespalten werden.

---

[1]) Dieses Verhalten dient auch zur Charakterisierung des echten Safranpulvers. Über sonstige Prüfung des Safrans siehe E. Vinassa, Archiv der Pharmacie 1892, S. 353 u. f.

Ob der Farbstoff der *Fabiana indica* (Filhol) mit dem Polychroit identisch ist, ist zweifelhaft.

Purpur der Alten (Punicin), wird aus einem schwach gelblich gefärbten Sekret der sogenannten Purpurschnecken, *Purpurea lapillus*, *P. haemostoma*, *P. patula*, *Murex brandaris*, *M. erinaceus*, *M. trunculus* usw., durch Einwirkung des Lichtes gebildet. Die färbende Sekretion jener Schaltiere ist als eine gelbliche, eiterartige Substanz in einem kleinen, weißlichen Gehäuse (unter der Schale) nahe dem Kopfe enthalten. Wird ein Stück weißen Leinenzeuges mit diesem Sekret getränkt und dann dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht das ursprüngliche Gelb, vielleicht unter Mitwirkung eines in dem Sekret enthaltenen Enzyms, durch Grün und Blau in Purpur- oder Scharlachrot über. Gleichzeitig tritt ein knoblauchartiger Geruch auf. Das Tageslicht ist unerläßlich für die Bildung dieses Farbstoffes, wogegen Sauerstoff dazu nicht erforderlich ist. Zieht man das farbstoffliefernde Sekret aus dem gepulverten Gehäuse durch Ätheralkohol aus, so scheidet sich aus dieser Lösung im Licht allmählich ein körnig-kristallinisches, purpurfarbiges, sublimierbares Pulver aus, welches unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, wenig löslich in siedendem Benzol und Eisessig, leicht löslich in kochendem Anilin ist. In heißem Phenol löst sich der Farbstoff mit himmelblauer, in konzentrierter Schwefelsäure mit roter, allmählich in Grün übergehender Farbe. Die sublimierten Farbstoffkristalle erscheinen im reflektierten Lichte bronzefarben, im durchfallenden Lichte tiefblau oder, wenn sie sehr dünn sind, purpurrot (Lacaze-Duthiers).

Der von P. Friedländer aus *Murex brandaris* in einer Ausbeute von 1,4 g aus 12 000 Schnecken gewonnene Purpur ist identisch mit Dibromindigo: $C^{16}H^{8}Br^{2}N^{2}O^{2}$.

Santalin: $C^{15}H^{14}O^{5}$ nach Weyermann und Haeffely, $C^{17}H^{16}O^{6}$ nach Franchimont, $C^{30}H^{28}O^{10}$ nach A. G. Perkin (Santalsäure), ist in dem roten Santelholz (von *Pterocarpus santalinus*) und in dem Caliaturholz enthalten. Zur Darstellung desselben zieht man geraspeltes Santelholz mit kaltem Alkohol aus, kocht den Verdunstungsrückstand des alkoholischen Auszuges wiederholt mit Wasser aus, löst ihn alsdann in Alkohol von 60 bis 80 Proz. auf, fällt die Lösung mit alkoholischer Bleiacetatlösung, wäscht den dunkelvioletten Niederschlag mit heißem Alkohol aus und zerlegt ihn dann, suspendiert in Alkohol, durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Beim freiwilligen Verdunsten der blutrot gefärbten alkoholischen Lösung verbleibt das Santalin als rote Masse, welche durch Lösen in salzsäurehaltigem Alkohol, Ausfällen der Lösung mit Wasser und Umkristallisieren des Niederschlages aus Alkohol gereinigt wird. Das Santalin bildet rote, mikroskopische, bei 104^{0} schmelzende Prismen (nach Franchimont eine amorphe, rote Masse), welche unlöslich in Wasser sind. Äther löst das Santalin mit gelber, Alkohol mit großer Leichtigkeit mit blutroter, Ammoniak- und Ätzalkalien mit violetter Farbe. Es trägt den Charakter einer schwachen Säure, deren Salze meist unlösliche, rote Lacke bilden. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Resorcin und Essigsäure, konzentrierte Salpetersäure Oxalsäure und eine Nitrosäure (Styphninsäure?). Durch sehr konzentrierte Salzsäure wird es beim Erhitzen auf 150 bis 180^{0} unter Abspaltung von Chlormethyl zersetzt. Kaliumpermanganat zerlegt das Santalin in Oxalsäure, Essigsäure und eine vanillinartig riechende Substanz.

Santal: $C^{8}H^{6}O^{3}$, wird aus dem Santelholz dargestellt durch Auskochen mit ätzkalihaltigem Wasser, Fällen des Auszuges mit Salzsäure und Extrahieren des ausgewaschenen und getrockneten Niederschlages mit Äther. Der

Äther zieht zunächst Santal aus, später eine Verbindung der Formel $C^{14}H^{12}O^{4}$, welche ein zinnoberrotes, grünglänzendes Pulver bildet, unlöslich in Wasser, schwer löslich in kochendem Alkohol, sehr schwer löslich in Äther, leicht mit purpurroter Farbe löslich in Ätzalkalien. Um das Santal zu gewinnen, verdunstet man den zuerst erhaltenen ätherischen Auszug, setzt zu dem Rückstand Alkohol und läßt die Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich wiederholt aus heißem Alkohol umzukristallisieren. Das Santal bildet farblose Blättchen, die unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Kali- und Natronlauge sind. Die alkalischen Lösungen nehmen an der Luft rasch eine rote Farbe an. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelrot. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Protocatechusäure. Brom bildet Dibromsantal: $C^{8}H^{4}Br^{2}O^{3}$; kleine, in Alkohol schwer lösliche Kristallkörner (Weidel).

Pterocarpin: $C^{20}H^{16}O^{6}$, und **Homopterocarpin:** $C^{24}H^{24}O^{6}$. Zur Gewinnung dieser Verbindungen mischt man 600 Tle. Santelholz mit 150 Tln. gelöschten Kalks, trocknet die angefeuchtete Masse ein und zieht sie dann mit Äther aus. Den Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung kocht man hierauf mit Alkohol von 85 Proz. aus und kristallisiert das sich aus dieser Lösung ausscheidende Pulver aus Äther um. Das hierbei resultierende Gemisch von Pterocarpin und Homopterocarpin ist durch Schwefelkohlenstoff zu trennen, in dem in der Kälte nur das Homopterocarpin löslich ist.

Das Pterocarpin (zu 0,1 Proz. im Santelholz) bildet, aus Chloroform kristallisiert, monokline, bei 152° schmelzende Prismen, welche unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und in Äther sind. Konzentrierte Salpetersäure löst es mit smaragdgrüner Farbe. Brom erzeugt kristallinisches Monobrompterocarpin: $C^{20}H^{15}BrO^{6}$.

Das Homopterocarpin (zu 0,5 Proz. im Santelholz) kristallisiert in langen, bei 86° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther und Benzol sind. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 120° liefert es Chlormethyl und Resorcinäther: $(C^{6}H^{4}.OH)^{2}O$. Schmelzendes Kalihydrat erzeugt Phloroglucin; rauchende Salpetersäure, neben harzartigen Produkten, Trinitroorcin; Brom, je nach den Bedingungen, Mono- und Hexabromhomopterocarpin (Cazeneuve, Hugounenq).

Ob das Santal, das Pterocarpin und das Homopterocarpin bereits fertig gebildet im Santelholz vorkommen, ist nicht bekannt. Das Santalid, das Santalidid, das Santaloid, das Santaloidid und das Santaloxyd, welche nach L. Meyer besonders in dem wässerigen Santelholzauszuge enthalten sein sollen, sind als Verbindungen zweifelhafter Natur zu betrachten.

Aus dem Holz von *Santalum Praesii* isolierte A. Berkenheim einen in roten, bei 102° schmelzenden Prismen kristallisierenden Stoff $C^{15}H^{24}O^{2}$, dessen Monoacetylderivat bei 69° schmilzt.

Als **Durasantalin:** $C^{16}H^{12}O^{5}$, bezeichnet A. G. Perkin einen, dem Santalin ähnlichen Farbstoff der Blätter und der Stiele von *Andropogon sorghum.* Derselbe wird aus dem Acetonauszuge der Pflanze durch fraktionierte Fällung mit Benzol erhalten. Hellrotes, kristallinisches Pulver, welches wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol ist. In der Kalischmelze liefert es Phloroglucin und Para-Oxybenzoesäure.

Vitexin: $C^{15}H^{14}O^{7}$, und **Homovitexin:** $C^{16}H^{16}O^{7}$, finden sich in dem neuseeländischen Farbholze „Puriri“, von *Vitex littoralis* stammend (Perkin). Das Vitexin, welches auch als Spaltungsprodukt des Saponarins (s. S. 1992)

auftritt, bildet ein hellgelbes, kristallinisches Pulver, welches in den organischen Lösungsmitteln schwer löslich ist. Beim Schmelzen mit Kalihydrat liefert es Phloroglucin, Para-Oxybenzoesäure und Essigsäure, beim Kochen mit Kalilauge Phloroglucin und Para-Oxyacetophenon: $HO.C^6H^4—CO—CH^3$, bei 107° schmelzend. Acetylvitexin: $C^{15}H^9(C^2H^3O)^5O^7$, bildet farblose, bei 251 bis 256° schmelzende Nadeln. Homovitexin ist dem Vitexin sehr ähnlich, jedoch ist es leicht löslich in Alkohol. Es schmilzt bei 245 bis 246°.

Das Vitexin scheint in naher Beziehung zu dem Apigenin (s. S. 1942) zu stehen, wenigstens liefert es bei der Einwirkung von Salpetersäure eine in gelben, bei 240° schmelzenden Nadeln kristallisierende Verbindung $C^{15}H^6(NO^2)^4O^5$, die wahrscheinlich identisch mit dem Tetranitroapigenin ist.

Der **Weinfarbstoff** (Önolin, Önolinsäure, Önocyanin), welcher sich in der Beerenhaut der blauen Weinbeere ablagert, ist sowohl in den verschiedenen Weinsorten, als auch in den verschiedenen Reifezuständen der Beeren stets derselbe. Er scheint in Beziehung[1]) zu stehen zu dem Farbstoff der Heidelbeeren und vielleicht noch einiger anderer Beerenfrüchte (Maulbeeren, Brombeeren). Der blaue Weinfarbstoff lagert sich erst mit fortschreitender Reife mehr und mehr in den Beerenhäuten ab, so daß die reifen Beeren südlicher Lagen fast schwarz gefärbt erscheinen. In unreifen, stark säurehaltigen Beeren erscheint er mehr oder minder rot gefärbt. Werden die zerquetschten Weinbeeren mit den blauen Schalen der Gärung unterworfen, so geht der rote Weinfarbstoff, unter Mitwirkung der Säuren des Weinsaftes, namentlich der darin enthaltenen Gerbsäure, in dem Maße mit violettroter Farbe in Lösung, als die Alkoholbildung fortschreitet. Der Gärungsprozeß an sich modifiziert den Weinfarbstoff in seinen Eigenschaften nicht, die Weinbeeren liefern daher vor und nach der Gärung noch den gleichen Farbstoff. Junge Rotweine zeigen eine lebhaft violettrote Färbung und liefern beim kräftigen Schütteln, je nach der Tinte ihrer Färbung, einen mehr oder minder lebhaft gefärbten Schaum. Bei längerem Lagern verliert der Rotwein den violetten Farbenton und nimmt mehr eine feurig weinrote Färbung an, welche mit vorschreitendem Alter einen Stich ins Bräunliche erhält. Der Weinfarbstoff an sich erleidet hierbei nur eine geringe Veränderung; diese allmähliche Änderung der Färbung wird vielmehr einesteils bedingt durch eine Änderung des Mengenverhältnisses, welches zwischen dem Weinstein, der Gerbsäure und anderen in dem Wein vorhandenen, die Löslichkeit des Weinfarbstoffes in verdünntem Alkohol verursachenden Pflanzensäuren und dem Weinfarbstoff selbst obwaltet, anderenteils durch eine Veränderung, welche die Extraktivstoffe und die anderen Bestandteile des

---

[1]) Der Heidelbeerfarbstoff ist nach Vogel nicht identisch mit dem Weinfarbstoff, entgegen der Angabe von Andree und R. Heise.

Zur Gewinnung des Heidelbeerfarbstoffes extrahiert man die Heidelbeeren mit Alkohol von 50 Proz., fällt diese Lösung mit Bleiessig aus, sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und wäscht ihn, nach dem Zerreiben, mit kaltem und mit heißem Wasser aus. Nach abermaligem Trocknen wird dieser Bleiniederschlag zunächst mit Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, extrahiert, alsdann mit reinem Äther wiederholt ausgezogen und endlich das Ungelöste mit Methylalkohol digeriert. Aus letzterer Lösung scheidet dann Äther ein carmoisinrotes Pulver aus, welches aus zwei Farbstoffen besteht, die nach R. Heise mit denen des Rotweins völlig übereinstimmen. Von diesen Farbstoffen ist einer in saurem Wasser unlöslich (A): $C^{14}H^{17}O^7$ (?), der andere (B), bei weitem vorwiegende: $C^{20}H^{24}O^{12}$, darin mit schön roter Farbe löslich. Farbstoff (B) soll beim Kochen mit Säuren, unter Abspaltung von Traubenzucker, in Farbstoff (A) übergehen.

Weines im Laufe der Zeit bezüglich der Farbe und der sonstigen Beschaffenheit erleiden.

I. Zur Darstellung des Weinfarbstoffes zieht man die mit Wasser gut ausgewaschenen, blauen Weinbeerschalen mit essigsäurehaltigem Wasser aus, fällt die Lösung mit basischem Bleiacetat, suspendiert den sorgfältig ausgewaschenen Niederschlag in Wasser und zersetzt ihn durch H^2S. Das entstandene Schwefelblei, welchem die überwiegende Menge des Weinfarbstoffes beigemengt ist (ein Teil desselben geht durch die frei gemachten organischen Säuren in Lösung), wird alsdann gesammelt, ausgewaschen und mit essigsäurehaltigem Alkohol extrahiert. Die erzielte blutrot gefärbte Lösung wird hierauf im Wasserbade verdunstet, und der verbleibende, indigblau gefärbte Rückstand noch durch Auskochen mit Äther von beigemengtem Fett befreit. In gleicher Weise läßt sich der Weinfarbstoff auch aus Bordeaux- und anderen Rotweinen darstellen (Mulder).

II. Der Rotweinfarbstoff kann aus obigem Bleiniederschlage auch derartig isoliert werden, daß man denselben nach dem Auswaschen trocknet, pulverisiert und im Verdrängungsapparat (s. S. 1198) zunächst mit Äther, der mit Salzsäuregas gesättigt ist, und alsdann mit reinem Äther extrahiert. Der auf diese Weise von Weinsäure, Gerbsäure, Fett usw. befreite Bleiniederschlag wird hierauf getrocknet, mit heißem Alkohol ausgezogen, so lange dieser noch Farbstoff aufnimmt, die Lösungen auf ein kleines Volum eingedampft und der Farbstoff aus dem Rückstande durch Zusatz von viel Wasser gefällt (Glénard).

Das Önolin bildet eine fast schwarze, in dünner Schicht indigblaue, amorphe Masse, deren Zusammensetzung nach Glénard der Formel $C^{10}H^{10}O^5$ oder $C^{21}H^{20}O^{10}$, nach Sostegni der Formel $C^{15}H^9O^3(OH)^5$ entspricht. Sostegni betrachtet den Farbstoff der roten Trauben, da derselbe beim Schmelzen mit Kalihydrat oder beim Erhitzen mit Kalilauge von 30 Proz. Protocatechusäure und Brenzcatechin liefert, als ein Gerbstoffderivat der Protocatechusäure. In reinem Wasser ist das Önolin unlöslich, dagegen wird es von gerbsäure- und weinsäurehaltigem Wasser gelöst. Das nach I. (Mulder) bereitete, mehr blau gefärbte Önolin ist in reinem Alkohol und in Äther unlöslich; Alkohol, der eine Spur Essigsäure enthält, löst es dagegen mit blauer, bei mehr Essigsäure mit blutroter Farbe. Das nach II. dargestellte, mehr rot gefärbte Önolin ist auch in reinem Alkohol, und zwar mit carmoisinroter Farbe löslich. Da die Verschiedenheit in den Eigenschaften dieser Önoline nur in dem Umstande eine Erklärung findet, daß das eine oder das andere derselben bereits bei der Abscheidung eine Veränderung erlitten hat, so mögen im Nachstehenden nur die Reaktionen Erwähnung finden, welche der Farbstoff in notorisch echtem Rotwein liefert.

Die quantitative Bestimmung des Farbstoffes im Rotwein pflegt gewöhnlich gemeinschaftlich mit der des Gerbstoffes ausgeführt zu werden, und zwar bedient man sich hierzu meist der von Löwenthal angegebenen, von Neubauer verbesserten Methode. Dieselbe beruht darauf, daß ein Gemenge von Gerbstoff und Indigo, bzw. von Gerbstoff, Indigo und Önolin derartig von Chamäleonlösung unter Entfärbung oxydiert wird, daß, wenn aller Indigo zerstört, also die blaue Farbe vollständig verschwunden ist, auch aller Gerbstoff und alles Önolin oxydiert ist, mithin der Endpunkt der Einwirkung leicht erkannt werden kann. An Lösungen sind hierzu erforderlich:

1. eine Lösung von 10 g Kaliumpermanganat in 6 Liter Wasser;

2. eine Lösung von 2 g reinsten, bei 100^0 getrockneten Tannins in 1000 ccm Wasser;

3. eine Lösung von 30 g teigförmigen, reinen Indigcarmins (frei von Indigrot) in Wasser, verdünnt zu 1000 ccm Flüssigkeit. Zur Prüfung der Indigolösung versetze man 20 ccm derselben mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser, und füge von obiger Chamäleonlösung zu. Bei gutem Indigcarmin geht hierbei die blaue Färbung durch Dunkelgrün, Hellgrün, Gelbgrün in reines Goldgelb über.

Um zu ermitteln, wie viel Chamäleonlösung zur Oxydation des Indigo allein oder gemengt mit Tannin erforderlich ist, werden 20 ccm obiger Indigolösung mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser versetzt, das betreffende Gefäß (Becherglas) wird auf einen weißen Untergrund gestellt und unter stetem, starkem Umrühren so viel von obiger Chamäleonlösung aus einer Gay-Lussac schen Bürette zugefügt, bis die Mischung eine rein goldgelbe Farbe angenommen hat; es seien verbraucht *a* ccm. Hierauf werden 20 ccm Indigolösung und 10 ccm Tanninlösung (enthaltend 0,02 g Tannin) mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gemischt und in gleicher Weise mit Chamäleonlösung titriert; es seien verbraucht *b* ccm. Es werden somit $b - a$ ccm Chamäleonlösung 0,02 g Tannin entsprechen. Es ist zweckmäßig, wenn *a* mindestens halb so groß als *b* ist.

Bei der Bestimmung des Önolins + Gerbstoff im Rotwein wird der Wirkungswert beider Stoffe mit dem der Tanninlösung einfach identifiziert; das Resultat kann daher naturgemäß nur eine annähernde Genauigkeit haben. Die Bestimmung selbst gelangt derartig zur Ausführung, daß man zunächst eine abgemessene Menge Wein durch Eindampfen von Alkohol befreit und den Rückstand nach dem Erkalten wieder bis zum ursprünglichen Volum verdünnt. 10 ccm dieser Flüssigkeit werden alsdann mit 20 ccm obiger Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) und 750 ccm Wasser in einem Becherglase gemischt und mit obiger, ihrem Wirkungswert nach bekannten Chamäleonlösung titriert. Da jedoch in dem Rotwein außer Gerbstoff und Farbstoff auch noch andere Stoffe durch Chamäleonlösung oxydiert werden, so ist noch eine zweite, diesem Umstande Rechnung tragende Titration erforderlich. Zu diesem Zwecke wird ein Teil der zur ersten Titration benutzten Weinflüssigkeit durch Schütteln mit reiner Tierkohle von Farb- und Gerbstoff befreit, die farblose Flüssigkeit durch ein trockenes Filter filtriert und 10 ccm dieses Filtrats, wie vorher, mit 20 ccm Indigolösung, 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser versetzt und abermals mit Chamäleonlösung bis zur Gelbfärbung titriert. Die Differenz der hier und bei der vorigen Bestimmung gebrauchten Anzahl Cubikcentimeter Chamäleonlösung entspricht der Menge des in 10 ccm Wein vorhandenen Gerbstoffs + Önolin, deren absolute Menge sich dann leicht unter Berücksichtigung des Wirkungswertes der Chamäleonlösung ($b - a$ ccm = 0,02 g Gerbstoff + Önolin, s. oben) berechnen läßt.

Die Erkennung fremder Farbstoffe im Rotwein ist in den meisten Fällen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Obschon es für die praktischen Verhältnisse vollständig genügt, zu ermitteln, ob ein Wein überhaupt künstlich gefärbt ist, oder nicht, so ist selbst auch diese, scheinbar leichte Aufgabe in manchen Fällen nur dann mit sicherem Erfolg zu lösen, wenn ein notorisch echtes Vergleichsobjekt desselben Jahrganges, derselben Sorte und möglichst der gleichen Lage zu Gebote steht. Wenn auch der Farbstoff in den verschiedenen Rotweinsorten an sich wohl kaum qualitative Unterschiede zeigt, so fallen doch häufig die mit verschiedenen, notorisch echten Weinen ausgeführten Reaktionen verschieden aus, da einesteils die Menge des vorhandenen Weinfarbstoffes und anderenteils das Verhältnis desselben zu den übrigen Weinbestandteilen ein etwas abweichendes Verhalten

gegen ein und dasselbe Reagens bedingen. Die Frage nach der Art des betreffenden fremden Farbstoffes dürfte, wenn es sich nicht um Fuchsin, Indigo und einige andere leicht zu kennzeichnende, in praxi jedoch nur sehr selten oder gar nicht vorkommende Farbstoffe handelt, nur in seltenen Fällen richtig zu beantworten sein. Im allgemeinen kommen jetzt Färbungen von Rotweinen mit fremden Farbstoffen nur selten vor, da die italienischen oder andere intensiv gefärbte, billige Rotweine zum Verschnitt in beliebiger Menge zur Verfügung stehen. Es mögen daher im nachstehenden nur diejenigen Reaktionen kurz Erwähnung finden, welche man früher, unter Benutzung eines notorisch echten Vergleichsobjekts, zur Erkennung fremder Weinfarbstoffe benutzte und nötigenfalls auch jetzt noch hierzu verwendet.

a) 25 ccm des betreffenden Weines werden mit Bleiessig vollständig ausgefällt und wird der entstandene Niederschlag abfiltriert; echter Rotwein liefert hierbei einen graublauen, hell schieferfarbenen Niederschlag und ein farbloses Filtrat. Bei den sehr farbstoffreichen italienischen Rotweinen ist das Filtrat häufig rötlich gefärbt.

b) 5 Tropfen Rotwein rufen nach dem sukzessiven Eindringen in ein Stück tafelförmiger Kreide eine blaß rötliche Färbung, mit einem Stich ins Violette hervor.

c) Wird eine kleine Messerspitze voll frisch ausgeglühter *Magnesia usta* auf einer weißen Porzellanplatte mit 2 bis 3 Tropfen des zu untersuchenden Weines derartig in Berührung gebracht, daß die Masse einen dicklichen Brei bildet, so tritt bei normalem Rotwein eine schieferblaue, einen Stich ins Grünliche zeigende Färbung auf, die jedoch rasch in Braun, mit einem Stich ins Violette übergeht.

d) Werden 10 ccm Rotwein mit 2 ccm Amylalkohol geschüttelt, so nimmt letzterer nur eine Rosafärbung an.

An Stelle des Amylalkohols kann auch Essigäther oder Äther benutzt werden. Ferner kann der Wein auch behufs weiterer Prüfung, vor dem Ausschütteln mit diesen Lösungsmitteln, noch mit Ammoniak alkalisch gemacht werden.

Auch die Färbung des nach dem Verdampfen von 20 ccm Rotwein im Wasserbade verbleibenden Extraktes liefert bisweilen Anhaltspunkte zur Beurteilung der Farbenechtheit.

e) Werden 20 ccm Rotwein mit je einem Faden reiner, weißer Wolle und einem Faden Wolle, die zuvor mit *Liqu. Alumin. acetic.* imprägniert und dann getrocknet war, auf ein kleines Volum eingedampft, so zeigen diese Fäden nach dem Auswaschen mit Wasser nur eine blasse, schmutzig rötliche Färbung.

f) Schüttelt man 10 bis 15 ccm Rotwein mit 5 ccm kalt gesättigter Brechweinsteinlösung und betrachtet dann die Mischung im auffallenden und im durchfallenden Licht, so zeigen nach J. Hertz echte Rotweine nur eine kirschrote Färbung, wogegen Weine, die mit Pflanzenfarben versetzt sind, in verschiedene Nuancen von Violett übergehen, z. B. Klatschrosen dunkel kirschrot, Kirschen violett, Sambucusbeeren rotviolett, Heidelbeeren blauviolett, Ligusterbeeren rein violett. Tritt nicht sogleich eine Farbenänderung ein, so läßt man 12 bis 24 Stunden stehen, wobei sich dann ein gefärbter, flockiger Niederschlag abscheidet. Zu diesen Reaktionen ist jedoch ebenfalls ein notorisch echtes Vergleichsobjekt erforderlich.

Sehr junge Rotweine zeigen in ihrem Verhalten gegen die vorstehenden Reagenzien eine gewisse Ähnlichkeit mit Rotwein, welcher mit Heidelbeersaft oder Heidelbeerauszug versetzt ist. Zur indirekten Erkennung von Heidelbeersaft kann unter Umständen eine Prüfung auf

Citronensäure, welche in demselben in nicht unbeträchtlicher Menge enthalten ist, dagegen in normalen Weinen fehlt, dienen. Um Citronensäure im Wein nachzuweisen, dampft man nach Nessler 100 ccm davon auf 7 ccm ein, scheidet durch Zusatz von 80 proz. Alkohol alles Fällbare ab, filtriert nach einstündigem Stehen, verdampft den Alkohol, verdünnt den Rückstand mit Wasser auf 20 ccm, neutralisiert den größten Teil der freien Säure mittels Kalkwasser und fügt gleichzeitig etwas reine Tierkohle zu. Nach der Filtration verdünnt man das noch sauer reagierende Filtrat auf 100 ccm, fügt 0,5 bis 1 ccm einer gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat unter starkem Umschütteln zu, filtriert den die Citronensäure neben anderen Säuren enthaltenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit kaltem Wasser aus und prüft ihn auf Citronensäure, wie S. 617 angegeben ist.

Der Nachweis von Heidelbeersaft in vollkommen vergorenen Rotweinen kann nach Plahl auch in folgender Weise geführt werden: 50 ccm Wein werden mit Natronlauge schwach alkalisch gemacht, zur Hälfte eingedampft und nach dem Erkalten wieder zu 50 ccm verdünnt. Hierauf wird die Flüssigkeit mit Bleiessig bis zur vollständigen Ausfällung versetzt, nach dem Absetzen filtriert und durch Zusatz von Natriumsulfat von Blei befreit. Nach abermaligem Filtrieren wird dann die Flüssigkeit mit $^1/_2$ Volum verdünnter Salzsäure versetzt. Ist noch Rotweinfarbstoff vorhanden, so tritt direkt Rotfärbung ein, eine durch den Zusatz von Heidelbeerfarbstoff bedingte Blaufärbung erfolgt dagegen erst beim Erwärmen des Gemisches im Wasserbade.

Heidelbeerweine zeichnen sich ferner durch einen relativ hohen Mangangehalt aus.

Zum Nachweis des Farbstoffes der Kermesbeeren schüttelt man nach R. Heise 20 ccm Wein mit 10 ccm Alaunlösung von 10 Proz. und 10 ccm Sodalösung von 10 Proz. $Na^2CO^3 + 10\,H^2O$. Reagiert diese Mischung noch sauer, so neutralisiert man dieselbe noch genau mit Sodalösung. Ist das Filtrat alsdann noch rot gefärbt, so sucht man die Gegenwart von Kermesfarbstoff weiter noch durch folgende Reaktionen darzutun: 1. Amylalkohol nimmt weder aus saurer, noch aus alkalischer Lösung Farbstoff auf; 2. $NaHSO^3$-Lösung verändert die mit Essigsäure angesäuerte Flüssigkeit nicht; 3. Ätzalkalien färben die Flüssigkeit gelb.

Einen Unterschied in dem Verhalten des Kermesfarbstoffes und dem der roten Rüben konnten Heise und andere Beobachter nicht konstatieren.

Nach Hilger und Mai läßt sich der Farbstoff der Kermesbeeren auch in folgender Weise im Rotwein nachweisen: 5 ccm Wein werden mit 10 Tropfen einer 5 proz. Jod-Jodkaliumlösung versetzt, das Gemisch nach zweistündigem Stehen filtriert und das Filtrat mit überschüssiger Natriumthiosulfatlösung versetzt. Reiner Rotwein wird hierdurch vollständig farblos, wogegen bei Gegenwart von Kermesbeerfarbstoff eine mehr oder minder rote Färbung verbleibt, die auch nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure nicht verschwindet.

Als gute Orientierungsprobe für den Nachweis von Teerfarbstoffen kann

a) folgendes, von Arata angegebene Verfahren dienen: 50 bis 100 ccm Wein läßt man 10 Minuten lang mit 5 bis 10 ccm Kaliumbisulfatlösung von 10 Proz. und 3 bis 4 Fäden weißer Wolle, oder besser mit Wolle, die zuvor mit Aluminiumacetatlösung imprägniert ist, kochen. Die Wolle wird alsdann herausgenommen, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Sie zeigt dann bei Gegenwart von Teerfarbstoffen eine mehr oder minder intensiv rote Färbung, wogegen sie bei echtem Rotwein nur wenig schmutzigrot gefärbt

ist. Wird die getrocknete Wolle dann mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure durchfeuchtet, so tritt bei Bordeaux R, Bordeaux S und Crocein-Scharlach tief indigblaue, bei Ponceau R und Ponceau RR schön feurigrote, bei Biebericher Scharlach dunkelgrüne Färbung auf.

b) Verfahren von Cazeneuve. 10 ccm Wein werden in der Kälte mit 0,2 g gelben Quecksilberoxyds eine Minute lang geschüttelt und die Mischung nach dem Absetzen durch ein mehrfaches, angefeuchtetes Filter (drei- bis vierfach) filtriert. Die gleiche Operation ist mit einer zweiten Weinprobe, nach einmaligem Aufkochen mit dem Quecksilberoxyd, auszuführen. Das Quecksilberoxyd entzieht in der Kälte und in der Wärme vollständig den normalen Weinfarbstoff, sowie Cochenille und die Pflanzenfarbstoffe; das Filtrat ist daher ungefärbt. Ist das Filtrat trübe, so ist dies ein Zeichen, daß das Schütteln oder Absetzenlassen ungenügend war. Die Mehrzahl der Teerfarbstoffe wird durch das Quecksilberoxyd nicht zurückgehalten, damit gefärbte Weine liefern daher ein gefärbtes Filtrat. Die Cazeneuvesche Probe kann nach Wolff auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 10 ccm Rotwein mit 10 ccm einer kalt gesättigten wässerigen Quecksilberchloridlösung schüttelt und sodann 10 Tropfen Kalilauge von 1,27 spez. Gew. zufügt.

Auf obige Weise läßt sich in der Kälte auch das Fuchsin S (Rosanilinsulfosäure) leicht nachweisen, was nach den üblichen Nachweisungsmethoden des Fuchsins nicht immer der Fall ist. In der Wärme gehen in obiges Filtrat: Bordeaux B, Roccellin, Purpurrot, Croceïn 3 B, Biebericbrot, Ponceau R, Ponceau B, Orange R, RR, II, Tropäolin M, II, Congorot, Amarantrot, Orseilleextrakt I und 2 B, Biebericher Scharlach, Cassisine, Vincoline, Bordelaise (die letzteren beiden Farbstoffe sind Gemische mehrerer Teerfarben) usw. Nicht nachweisbar nach Cazeneuve sind Erythrosin, Eosin, Methylenblau, Diphenylaminblau und Coupiers Blau.

Ähnliche Erscheinungen wie nach dem Cazeneuveschen Verfahren treten auch ein, wenn man nach Blarez 20 ccm Wein eine Minute lang mit 5 g Bleisuperoxyd schüttelt. Auch hierdurch wird der Weinfarbstoff vollständig beseitigt, nicht dagegen obige Teerfarbstoffe.

Das Fuchsin S läßt sich dem damit gefärbten Wein auch durch Schütteln mit frisch geglühter Tierkohle (heiß) entziehen, nachdem zuvor der Alkohol durch Eindampfen verjagt ist. Nach dem Auswaschen der Kohle mit Wasser und Trocknen bei 80^0 kann derselben durch Auskochen mit Alkohol von 95 Proz. ein Teil des Fuchsins S oder gewöhnlichen Fuchsins wieder entzogen werden.

Um sehr kleine Mengen von Fuchsin im Rotwein nachzuweisen, dampfe man 150 bis 200 ccm davon auf $^1/_3$ bis $^1/_5$ ein, mache den Rückstand mit Ammoniak stark alkalisch und schüttele ihn mit 30 bis 40 ccm Äther aus. Der nahezu farblose, eventuell durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol geklärte Äther werde alsdann abgehoben und in einem Schälchen auf einem Faden Wolle oder Seide freiwillig verdunstet. Die Anwesenheit von Fuchsin macht sich durch eine allmählich eintretende Rotfärbung der Wolle oder Seide bemerkbar. Siehe auch S. 1260 u. f. Bisweilen findet sich das Fuchsin auch nur in dem Absatz, welcher sich beim Lagern des Rotweins bildet.

Gelegentlich ist dem Rotwein zur Maskierung anderer Farbstoffe auch etwas Indigcarmin zugesetzt worden, der sich jedoch gewöhnlich ziemlich rasch wieder ausscheidet. Um den Indigcarmin in dem Bodensatz nachzuweisen, wasche man letzteren mit Wasser aus, durchfeuchte ihn mit Salzsäure und koche ihn mit Alkohol oder Eisessig aus: Blaufärbung der Auszüge.

Den zu prüfenden Wein (30 bis 50 ccm) dampfe man mit einem Faden Seide oder Wolle, die mit essigsaurer Tonerde gebeizt ist, nahezu zur Trockne ein: normaler Wein färbt die Faser nach dem Auswaschen mit Wasser schmutzig, blaß rosa, indigohaltiger blau —. Auch durch Schütteln von 50 ccm Wein mit 5 ccm Eiweißlösung (aus 1 Tl. geschlagenen Eiweiß und 2 Tln. Wasser bereitet), Abfiltrieren des gebildeten Niederschlages nach $^1/_2$ stündigem Stehen, Auswaschen mit Wasser und Auskochen mit Alkohol, läßt sich der Indigo an der eintretenden Blaufärbung erkennen.

Zum Nachweis von Zuckercouleur im Weißwein schüttele man 20 bis 25 ccm davon mit etwas Eiweißlösung: bei naturellem Wein tritt alsdann vollständige Entfärbung ein, bei zuckercouleurhaltigem nicht —.

Die Prüfung der Fruchtsäfte, besonders des Himbeersaftes, auf fremde Farbstoffe ist, nach Verdünnung derselben mit Wasser, unter Anwendung von Bleiessig und von Amylalkohol (s. S. 2057), in einer ähnlichen Weise auszuführen wie die des Rotweins.

Zum Nachweis des Kirschsaftes im Himbeersafte soll die Gegenwart von Spuren Benzaldehyd-Cyanwasserstoff, die der Kirschsaft (aus den zerquetschten Kernen stammend) enthalten kann, einen gewissen Anhalt liefern. Zu diesem Zwecke verdünne man 100 ccm des zu prüfenden Fruchtsaftes mit Wasser, destilliere etwa 5 ccm ab (das Kühlrohr tauche in wenig verdünnten Alkohol ein) und prüfe das Destillat auf Cyanwasserstoff, besonders mit Guajakharzlösung und Kupfersulfat (s. S. 784). Sehr häufig pflegt jedoch diese Reaktion, selbst bei reinem Kirschsaft, nur ein negatives Resultat zu liefern.

Reiner vergorener Himbeersaft (*Succus Rubi Idaei*) besitzt nach E. Spaeth im Mittel ein spez. Gew. von 1,0182 und enthält im Mittel 4,13 Proz. Trockensubstanz (Extraktgehalt) und 0,506 Proz. Asche. Zur Sättigung der darin enthaltenen freien Säure sind für 100 g im Mittel 27,4 ccm Normal-Kalilauge, zur Neutralisation der alkalisch reagierenden Asche 6,6 ccm Normal-Salzsäure erforderlich (durch Lösen in Normal-Salzsäure und Rücktitration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zu bestimmen).

Im Mittel zahlreicher anderer Angaben beträgt im *Succus Rubi Idaei* der Extraktgehalt 4,68 Proz., der Aschengehalt 0,6 Proz. und die zur Neutralisation der Asche erforderliche Menge Normal-Salzsäure 7 ccm.

Reiner Himbeersirup (*Syrupus Rubi Idaei*) enthält nach E. Spaeth im Mittel 0,28 Proz. Asche, die zur Sättigung 2,8 ccm Normal-Salzsäure gebrauchen; mit Zuckersirup gefälschte Himbeersäfte enthalten weniger Asche und erfordern weniger Säure zu deren Neutralisation. 100 g reinen Himbeersaftes erfordern im Mittel 9,4 ccm Normal-Kalilauge zur Sättigung der freien Säure.

Über die Untersuchung und Beurteilung des Himbeersaftes und Himbeersirups s. auch P. Buttenberg, Archiv der Pharmacie 1907, S. 81.

Xanthophyll: $C^{40}H^{56}O^2$, Blattgelb, findet sich im Verein mit Carotin als ein Begleiter des Chlorophylls in den grünen Blättern usw. Zur Darstellung derselben dient die Mutterlauge des Chlorophyllinkaliums (siehe S. 2032), aus welcher letzteres durch Zusatz von viel Äther möglichst vollständig ausgeschieden ist. Die alkohol-ätherische Lösung wird hierzu wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung dann eingeengt, mit geglühtem Natriumsulfat entwässert und mit dem doppelten Volum Petroleumäther versetzt. Der hierdurch ausgeschiedene rötlichgelbe, pulverige Niederschlag wird hierauf mit Aceton ausgekocht, die filtrierte heiße Lösung mit dem doppelten Volum Methylalkohol versetzt und der Kristallisation überlassen. Die ausgeschiedenen Kristalle sind schließlich durch Umkristallisieren aus heißem Methylalkohol zu reinigen.

Das Xanthophyll kristallisiert mit 1 Mol. Methylalkohol in dunkel braunroten, einen stahlblauen Reflex zeigenden Täfelchen, die bei 172° schmelzen. Es löst sich leicht in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol. Verdünnte Xanthophylllösungen zeigen eine goldgelbe, konzentriertere eine orangerote Farbe. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit tief blauer, starke alkoholische Salzsäure, namentlich bei kurzem Erwärmen, mit rein grüner Farbe. Gegen Sauerstoff ist das Xanthophyll ebenso empfindlich wie das Carotin, dem es in der Zusammensetzung und in den Eigenschaften nahe steht. Es verbindet sich in ätherischer Lösung auch mit Jod zu einem Dijodid: $C^{40}H^{56}O^2J^2$, welches büschelförmig angeordnete, dunkel violette, metallglänzende Prismen bildet (Willstätter, Mieg).

Zur Gruppe der Farbstoffe zählen, außer den im vorstehenden beschriebenen Verbindungen, noch zahlreiche, im Pflanzen- und Tierreich vorkommende, bisher jedoch nur sehr wenig studierte Stoffe, wie z. B.: die kristallisierbaren, roten α-, β-, γ-**Ampelochroinsäuren** der Rebenblätter der Cariguanreben (Gautier); das gelbe **Anthokirrin** der Blumen von *Linaria vulgaris* und das gelbe **Antirrhin** des Krautes von *Antirrhinum majus* (Riegel); das **Aristolochiagelb** der unterirdischen Teile von *Aristolochia Clematitis* (Walz); der gelbe, kristallisierbare bei 135° schmelzende Farbstoff des Holzes **Beth-a-barra** (Sadtler, Rowland); das gelbe **Calendulin** der Blüten von *Calendula officinalis* (Geiger); das **Chicarot:** $C^{16}H^{16}O^6$, der Blätter von *Bignonia Chica* (Erdmann); das purpurrote, harzartige **Coleïn:** $C^{10}H^{10}O^5$, des *Coleus Verschaffeltii* (Church); das kristallisierbare **Euglenarot** der auf Teichen vorkommenden *Euglena sanguinea* (Wittich); das in gelben, bei 220° schmelzenden Nadeln kristallisierende, in Kalilauge mit violettroter Farbe lösliche **Excoecarin:** $C^{13}H^9O^2(OH)^3$, und das in Kalilauge mit orangeroter Farbe lösliche, bei 244° schmelzende **Jacarandin:** $C^{14}H^{10}O^3(OH)^2$, des grünen Ebenholzes (A. G. Perkin); das in Alkohol und Äther unlösliche, in Chloroform, heißem Phenol und verdünntem Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe lösliche, kristallisierbare **Holzgrün** (Xylochlorsäure, Xylindeïn), des abgestorbenen Holzes der Buche, Eiche und Birke, unter dem Einfluß von *Peziza aeruginosa* gebildet; das gelbe **Ilixanthin:** $C^{17}H^{22}O^{11}$ (Moldenhauer), der im August gesammelten Blätter von *Ilex aquifolium* (die Blätter von *Ilex paraguayensis* enthalten kein Ilixanthin); das carmoisinrote **Ligulin** der Beeren von *Ligustrum vulgare* (Nicklès); das rote **Lithospermin:** $C^{20}H^{40}O^{10}$, der Wurzel von *Lithospermum erythrorhizon* (Kuhara) und das **Lithospermumrot** der Wurzelrinde von *Lithospermum arvense* (Ludwig, Kromayer); das **Luteïn** der Butter, des Blutserums, des Eidotters (siehe S. 1091), des Mais usw., bezüglich dessen nähere Bestandteile das **Vitelloluteïn** und das **Vitellorubeïn** (Holm, Maly u. a.); das schwarze, amorphe, in fast allen Lösungsmitteln unlösliche **Melanin** der *Chorioidea* des Auges (Scherer, Landolt); das blutrote, dem Aspergillin (s. S. 2017) ähnliche **Palmellin** der Alge *Palmella cruenta* (Phipson); das **Pyocyanin** des blauen Eiters und das **Pyoxanthin** des gelben Eiters (Fordos, Lücke); die rote **Rhoeadinsäure** der Blüten von *Papaver Rhoeas* (L. Meier); das kristallisierbare **Rubidin** der Wassermelonen, Paradiesäpfel und der roten Rüben (de Negri); das **Urorubrohämatin** und das **Urofuscohämatin** des Harns der an *Lepra* Leidenden (Baumstark); das **Uromelanin,** das **Uroroseïn,** das **Urorubin** gewisser Harne (s. S. 877); das rote, stark kupferhaltige **Turacin:** $C^{82}H^{81}Cu^2N^9O^{32}$ (?), der roten Schwungfedern verschiedener Arten des Turaco oder Bananenfressers (Church) usw.

R. Eiweißstoffe.

Als Eiweiß-, Proteïn- oder Albuminstoffe bezeichnet man eine Gruppe von stickstoff- und schwefelhaltigen, kompliziert zusammengesetzten Verbindungen, die wohl in allen pflanzlichen und tierischen Organismen enthalten sind. Die Eiweißstoffe werden nur in dem pflanzlichen Organismus gebildet, und zwar unter Mitwirkung des Sonnenlichtes aus einfachen anorganischen Stoffen, wie Kohlensäureanhydrid, Wasser, stickstoffhaltigen Salzen, Phosphaten und Sulfaten. Dem tierischen Organismus werden sie nur fertig gebildet durch die Nahrung zugeführt, um alsdann durch den Assimilationsprozeß zum Teil eine Zerlegung in einfachere Verbindungen, zum Teil eine eigentümliche Modifikation und Umwandlung zu ebenso kompliziert, vielleicht auch noch komplizierter zusammengesetzten Molekülen zu erleiden, die dann zum Aufbau der Zellsubstanz dienen. Wenn auch das Eiweiß in der Nahrung zum Teil durch Fett und durch Kohlehydrate ersetzt werden kann, so ist doch eine bestimmte Menge davon auf die Dauer für das normale tierische Leben nicht zu entbehren.

Ihrer Elementarzusammensetzung nach bestehen die Eiweißstoffe aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Obschon der Schwefel ein charakteristischer und nie fehlender Bestandteil der Proteïnstoffe ist, so ist derselbe doch nur in sehr geringer Menge (0,4 bis 1,8 Proz.) darin enthalten. Die Molekularformel der Eiweißstoffe ist daher eine sehr komplizierte, indem 1 Atom Schwefel mit 70 bis 300 Atomen Kohlenstoff und 110 bis 600 Atomen Wasserstoff verbunden ist. Lieberkühn berechnete für Alkalialbuminat die Formel $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22}$, Stohmann und Langbein erteilen dem kristallisierten Eiweiß die Formel $C^{720}H^{1134}N^{218}S^{5}O^{248}$, Hofmeister und Kurajeff dem Serumalbumin, nach seinem Jodsubstitutionsprodukte, die Formel $C^{450}H^{720}N^{116}S^{6}O^{140}$. Sabanejeff ermittelte mit Hilfe der Raoultschen Methode (s. S. 19) die Molekulargröße des reinen Eiereiweißes sogar zu 15000.

Phosphor scheint nur in den Molekülen der Nucleoalbumine und Nucleoproteïde vorzukommen, wogegen die überwiegende Mehrzahl der Eiweißstoffe Phosphor nur in Gestalt von Calciumphosphat in loser Bindung oder nur mechanisch beigemengt enthält. Einzelne Eiweißstoffe enthalten auch geringe Mengen von Eisen, andere von Kupfer, sowie von Chlor, Brom oder Jod. In ihrer prozentischen Zusammensetzung zeigen die wichtigsten Eiweißstoffe, wenn man absieht von den anorganischen Beimengungen, eine so große Übereinstimmung [1]),

[1]) Z. B.:

	C	H	N	S	P
Kristallisiertes Eiweiß	53,28	7,26	15,0	1,09	—
Albumin	52,9 bis 54,7	7,1 bis 7,2	15,6 bis 15,8	1,7 bis 1,8	—
Fibrin	52,5 „ 52,8	6,9 „ 7,0	16,5 „ 16,7	1,5 „ 1,7	—
Caseïn	52,4 „ 53,8	7,0 „ 7,2	15,6 „ 15,8	0,9 „ 1,0	0,85

daß man, bei der Schwierigkeit ihrer Reindarstellung und bei ihrer großen Ähnlichkeit im chemischen und physikalischen Verhalten, vermuten könnte, daß diese Eiweißstoffe verschiedenen Ursprungs identisch seien. Der Umstand jedoch, daß sie bei Behandlung mit den gleichen Agenzien, unter gleichen Bedingungen, qualitativ und quantitativ sehr verschiedene Spaltungsprodukte liefern, zeigt, daß die Mehrzahl der als verschiedene chemische Individuen betrachteten Eiweißstoffe auch tatsächlich voneinander verschieden ist.

Die meisten der Eiweißstoffe scheinen in zwei Modifikationen, in einer wasserlöslichen und in einer wasserunlöslichen, vorzukommen. Die lösliche Modifikation, in der sie gewöhnlich sich in den Tier- und Pflanzensäften „als natives Eiweiß“ finden, geht zum Teil freiwillig, zum Teil unter der Einwirkung von Wärme oder von Säuren leicht in die unlösliche über — Koagulation —. Die wasserlöslichen Eiweißstoffe verbleiben beim Verdunsten ihrer Lösungen unter 50^0 als gelbliche, durchscheinende, gummiartige, geruch- und geschmacklose, neutral reagierende Massen, welche leicht in Wasser, nicht dagegen in Alkohol und Äther löslich sind. Ihre wässerigen Lösungen drehen die Polarisationsebene nach links; durch Alkohol, Äther, Gerbsäure, Mineralsäuren, Essigsäure und Ferrocyankalium, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Chloral, Gummi und Dextrinlösung, Chlor, Brom, Jod, Wismutjodid-Jodkalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Phosphowolframsäure und Phosphomolybdänsäure bei Gegenwart von Salzsäure, sowie Metallsalze usw. werden dieselben gefällt. Diese Niederschläge bestehen meist aus Verbindungen der Eiweißstoffe mit jenen Fällungsmitteln oder mit Bestandteilen derselben. Auf letzterer Eigenschaft beruht auch die Anwendung von löslichen Eiweißstoffen (Milch, Hühnereiweißlösung) als Gegengift bei Metallvergiftungen usw.

Durch tierische Membran und durch Pergamentpapier diffundieren die gelösten Eiweißstoffe nur äußerst schwierig. Es zeigen diese Lösungen überhaupt den Charakter kolloidaler Lösungen. Hiermit steht auch im Einklang die Koagulierbarkeit derselben bei einer bestimmten Temperatur, sowie die Fähigkeit, durch Zusatz von Neutralsalzen, besonders Ammonium- und Magnesiumsulfat, ausgesalzen zu werden. Im unlöslichen, koagulierten Zustande, in welchem sich die Eiweißstoffe auch bereits in dem pflanzlichen und tierischen Organismus als formgebende, histologisch organisierte Gewebe oder als Ausscheidungen aus Flüssigkeiten vorfinden, bilden sie weiße, amorphe [1]), bisweilen flockige oder klumpige, bisweilen auch hornartige Massen, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich sind. Ein Teil der natürlich vorkommenden, wasserunlöslichen Eiweißstoffe, die Globuline, löst sich leicht in einer Kochsalzlösung von 10 Proz., ein anderer Teil derselben wird von stark verdünnten Mineralsäuren oder Ätzalkalien (z. B. die

[1]) Eine Ausnahme hiervon macht das kristallisierte Eiweiß, welches sich in den Samen einiger Pflanzen findet (Edestin), der Blutfarbstoff und das auf künstlichem Wege in den kristallisierten Zustand übergeführte Eiweiß.

Caseïne) in Lösung übergeführt. Von konzentrierter Essigsäure und von konzentrierter Phosphorsäurelösung werden die Eiweißstoffe in der Wärme sämtlich mehr oder weniger leicht aufgelöst. Auch konzentrierte Salzsäure vermag sie ohne Ausnahme beim Kochen zu lösen, und zwar nimmt die Lösung bei längerem Stehen an der Luft eine intensiv blauviolette Farbe an (Caventou). Von verdünnter Kalilauge werden bei einer Temperatur von 60° ebenfalls sämtliche Eiweißstoffe nach einiger Zeit in Lösung übergeführt, es tritt jedoch hierbei leicht eine Zersetzung ein, indem Schwefelkalium und andere Verbindungen gebildet werden; verdünnte Essigsäure scheidet aus diesen Lösungen jedoch weiße Niederschläge von Substanzen ab, die in ihren Eigenschaften noch mit den ursprünglich gelösten Eiweißstoffen eine gewisse Ähnlichkeit haben. Die Löslichkeit der Eiweißstoffe in Ätzalkalien und in Mineralsäuren, namentlich in Salzsäure, ist teilweise auf eine Bildung salzartiger Verbindungen, von Alkalialbuminaten und Acidalbuminaten zurückzuführen. Besonders bei den nicht koagulierten Eiweißmodifikationen findet anfänglich kaum eine tiefer greifende Veränderung statt, da sowohl aus den Alkalialbuminaten, als auch aus den Acidalbuminaten durch genaue Neutralisation die betreffenden Eiweißstoffe unverändert wieder abgeschieden werden können. Erst bei längerer Dauer der Einwirkung, namentlich unter Anwendung von Wärme und von konzentrierteren Reagenzien, wie dies bei den koagulierten Eiweißstoffen nötig ist, findet allmählich tiefer greifende Zersetzung statt. Die durch Säuren modifizierten Eiweißstoffe werden Acidalbumine oder auch Syntonine genannt.

Die überwiegende Mehrzahl der Eiweißstoffe hat bis jetzt noch nicht in chemischer Reinheit dargestellt werden können, da sie bisher ohne tiefer greifende Zersetzung nicht von fremdartigen Beimengungen befreit werden konnten.

Beim Erhitzen schmelzen die Eiweißstoffe zunächst unter Bräunung; bei stärkerer Erhitzung blähen sie sich auf und verkohlen unter Entwickelung eines unangenehmen Geruches nach angebranntem Horn. Unter den zahlreichen, hierbei auftretenden Zersetzungsprodukten befinden sich Wasser, Kohlensäureanhydrid, Ammoniumcarbonat, Cyanwasserstoff, Methylamin und andere Aminbasen, Basen der Pyridinreihe usw. Ähnliche Produkte werden, neben Methylmercaptan (siehe S. 320), Indol und Skatol (s. S. 1230), Phenol, Para-Oxybenzoesäure, Oxalsäure, sowie Salzen von Fettsäuren gebildet, wenn man die Eiweißstoffe mit Kalihydrat schmilzt (Bopp, Hinterberger, Kühne, Nencki, Rubner u. a.).

Beim Erhitzen mit viel Wasser auf 150° verwandeln sich alle Eiweißstoffe, auch die unlöslichen, koagulierten Modifikationen, in leicht lösliche, nicht mehr koagulierbare, den Albumosen nahestehende Verbindungen: Atmidalbumin und Atmidalbumose (Neumeister). Gleichzeitig wird hierbei Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Pepton gebildet. Atmidalbumin wird in neutraler und schwach saurer, Atmid-

albumose nur in stark saurer Lösung durch Kochsalz gefällt. Diese Umwandlungsprodukte der Eiweißstoffe sind zur Darstellung löslicher Silbereiweißpräparate verwendet.

Bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure nehmen die Eiweißstoffe auf Zusatz von etwas Zuckerlösung anfänglich eine rote und allmählich eine dunkelviolette Farbe an; die Färbung ist um so schöner, je mehr die Luft zutreten kann (Schultze). In Eisessig gelöst, liefern sie auf allmählichen Zusatz von $^1/_2$ Volum konzentrierter Schwefelsäure eine schön violette, schwach fluoreszierende Lösung, welche bei geeigneter Konzentration einen charakteristischen, zwischen den Fraunhoferschen Linien *b* und *f* liegenden Absorptionsstreifen zeigt (Adamkiewicz[1]). Diese Reaktion dürfte auf das Auftreten von Tryptophan (s. S. 1231), welches beim Erwärmen der Eiweißstoffe mit starken Mineralsäuren gebildet wird, zurückzuführen sein. Durch molybdänsäurehaltige Schwefelsäure werden die festen Eiweißstoffe intensiv blau gefärbt.

Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder besser mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür (Hlasiwetz, Habermann) werden die Eiweißstoffe allmählich vollständig zersetzt in Leucin (s. S. 472), Tyrosin (s. S. 1189), Asparaginsäure (s. S. 526), Glutaminsäure (s. S. 529), Diamidoessigsäure (s. S. 474), Lysin oder Diamidocapronsäure (s. S. 474), Tryptophan (s. S. 1231), Ornithin (s. S. 461), Arginin: $C^6H^{14}N^4O^2$ (s. S. 859)[2], Histidin: $C^6H^9N^3O^2$ (s. Protamin), α-Phenylamidopropionsäure (s. S. 1162), Schwefelwasserstoff, Äthylsulfid: $(C^2H^5)^2S$ (?), Cysteïn (s. S. 454), Serin (s. S. 454), Glycocoll (s. S. 447), α-Amidoisovaleriansäure (s. S. 462), α-Pyrrolidincarbonsäure, α-Oxypyrrolidincarbonsäure (s. S. 1516), Kohlensäureanhydrid und Ammoniak. Alle echten Eiweißkörper liefern hierbei anscheinend dieselben Zersetzungsprodukte, besonders Leucin, Tyrosin und die als „Hexonbasen“ bezeichneten Verbindungen Lysin, Arginin, Histidin, nur ist das relative Mengenverhältnis der einzelnen Spaltungsprodukte bei den verschiedenen Proteïnstoffen ein verschiedenes.

Ähnliche Verbindungen, wie durch Salzsäure und Zinnchlorür, werden nach Schützenberger, neben Tyroleucin: $C^7H^{11}NO^2$, welches vielleicht nur eine Verbindung von α-Amidoisovaleriansäure

---

[1]) Nach Hopkins und Cole ist diese Reaktion an das Vorhandensein einer geringen Menge von Glyoxylsäure geknüpft. Nach Angabe dieser Forscher ist es daher zweckmäßiger, direkt Glyoxylsäure zu verwenden. Zu diesem Zweck versetzt man konzentrierte wässerige Oxalsäurelösung mit etwas Natriumamalgam und filtriert nach beendeter Gasentwickelung. Zu dieser Flüssigkeit fügt man dann etwas Eiweißstoff und unterschichtet mit $^1/_2$ Volum reiner Schwefelsäure. Die violette Färbung tritt hierauf an der Berührungsfläche ein oder bei festen Eiweißstoffen nach dem Umschütteln.

[2]) Das Lysatinin, welches Drechsel aus den Spaltungsprodukten des Caseïns isolierte, besteht nach Hedin aus einem Gemisch oder aus einer losen Verbindung von Diamidocapronsäure (Lysin) und Arginin.

mit Phenylamidopropionsäure ist, Kohlensäure und Oxalsäure, auch gebildet, wenn die Eiweißstoffe mit Barytwasser erhitzt werden. Auch die bei der Einwirkung des Sekrets der Bauchspeicheldrüse, des Trypsins, auf Eiweißstoffe gebildeten Endprodukte zeigen große Ähnlichkeit mit denen, die durch Einwirkung von Mineralsäuren in der Wärme daraus erzeugt werden (Kühne, Drechsel, Kossel, Kutscher u. a.). Bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Braunstein oder mit Kaliumdichromat werden Fettsäuren, Benzoesäure, Blausäure, Benzaldehyd, Aldehyde von Fettsäuren, Nitrile usw. gebildet (Liebig, Guckelberger). Ähnliche Verbindungen entstehen auch, neben Oxyprotsulfosäure (Maly) und geringen Mengen von Guanidin (s. S. 854, Lossen), bei der Oxydation mittels Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Die Oxyprotsulfosäure bildet eine weißgelbe, durchscheinende, gummiartige Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Ätzalkalien und in Neutralsalzlösung ist. Sie scheint aus dem Eiweiß durch Aufnahme von 4 Atomen Sauerstoff zu entstehen, indem der Schwefel des Eiweißes zu SO^3H oxydiert wird. Bei der Pepsinverdauung geht sie in die leicht lösliche Oxypeptonsulfosäure über (Maly).

Eine der Oxyprotsulfosäure ähnliche Verbindung, die Oxyproteïnsäure: $C^{43}H^{82}N^{14}O^{31}S$, kommt nach Gottlieb und Bondzynski als normaler Bestandteil im Harn, besonders nach Phosphorvergiftung, vor. Auch die im Harn enthaltene Alloxyproteïnsäure und Antoxyproteïnsäure[1]) stehen der Oxyprotsulfosäure nahe.

Konzentrierte Salpetersäure färbt die Eiweißstoffe gelb unter Bildung eigentümlicher Nitroverbindungen, der Xanthoproteïnsäuren, welche sich in ätzenden Alkalien mit braunroter Farbe lösen (Mulder). Erwärmt man eine eiweißhaltige Flüssigkeit, oder einen Eiweißkörper überhaupt, mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilber, welche etwas salpetrige Säure enthält, dem sogenannten Millonschen Reagens (s. I. anorg. Tl., S. 1073), so nimmt das Eiweiß, unter Aufnahme von Quecksilber, eine schön rote Färbung an (Reaktion auf Oxyphenyl-

---

[1]) Auf das Vorhandensein von Antoxyproteïnsäure soll der positive Ausfall der Ehrlichschen Diazoreaktion im Harn zurückzuführen sein (?). Obschon über die Natur des Stoffes, welcher diese Reaktion veranlaßt, die Ansichten geteilt sind, wird derselben doch von verschiedenen Forschern eine diagnostische Bedeutung für das Vorhandensein bestimmter Erkrankungen, wie Typhus, Pneumonie, Tuberkulose, Masern usw. beigelegt. Nach Sahli ist das Eintreten der Ehrlichschen Diazoreaktion als ein Zeichen von pathologischem Eiweißzerfall anzusehen.

Als Reagenzien sind für diese Reaktion erforderlich: 1. eine Lösung von 0,5 g fein gepulverter Sulfanilsäure (s. S. 1047) in 5 g Salzsäure von 25 Proz. und 95 ccm Wasser (kalt zu bereiten); 2. eine Lösung von 0,5 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser.

Zur Ausführung der Reaktion werden 10 ccm möglichst frischen, filtrierten Harns mit 10 ccm Sulfanilsäurelösung und 2 Tropfen Natriumnitritlösung versetzt und nach dem Umschütteln sofort mit 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von 10 Proz. vermischt. Im positiven Falle entsteht alsdann eine rosa oder carmin-scharlachrote Färbung, besonders des Schaumes. Eine gelbe bis kaffeebraune Färbung ist nicht als positive Diazoreaktion anzusehen. In positiven Fällen scheidet sich in dem Harn auch nach 24 stündigem Stehen ein dunkelgrüner Niederschlag ab.

gruppen). Werden die Eiweißstoffe mit Brom und Wasser in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so findet vollständige Zersetzung unter Bildung von Kohlensäure, Bromoform, Bromessigsäure, Oxalsäure, Asparaginsäure, Leucin und Bromanil: $C^6Br^4O^2$, statt (Hlasiwetz, Habermann). Beim Einleiten von Chlor in Eiweißlösung scheiden sich weiße Flocken von Chlorsubstitutionsprodukten ab; auch Brom und Jod lassen sich in das Molekül der Eiweißstoffe einführen (s. dort).

Kupfervitriollösung gibt bei Gegenwart von Ätzkali mit Eiweißstoffen eine violette Färbung (Biuretreaktion), diese Reaktion tritt ebenfalls ein, wenn das Ätzkali vor dem Kupfersulfat zugefügt wird. Feste Eiweißstoffe betupft man zur Hervorrufung dieser Reaktion zunächst mit Kupfersulfatlösung und hierauf mit Kalilauge, alsdann spült man das gebildete Kupferhydroxyd mit Wasser ab, worauf die Masse violett gefärbt erscheint (Rose, Schiff).

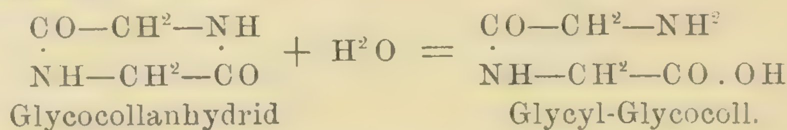
Im trockenen Zustande sind die Eiweißkörper beständiger Natur, wogegen sie bei Gegenwart von Wasser und Luft sehr rasch in Fäulnis übergehen. Als Zersetzungsprodukte treten dabei nach Brieger, Salkowski, Nencki u. a. auf: Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Methylmercaptan, Bernsteinsäure, flüchtige Fettsäuren, δ-Amidovaleriansäure (s. S. 461), Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Phenol, Kresol, Tryptophan, Indol, Skatol, Skatolcarbonsäure, Skatolessigsäure, Phenyläthylamin, Phenylessigsäure, Oxyphenylessigsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CO.OH$, Hydroparacumarsäure (s. S. 1188), Hydrozimtsäure: $C^6H^5—CH^2—CH^2—CO.OH$ (s. S. 1162), Putrescin, Cadaverin, Ptomaïne (s. S. 1850) usw. Durch Pepsin und ähnliche Fermente werden die Eiweißstoffe gelöst, indem sie zunächst in Albumosen und dann in Peptone (s. dort) verwandelt werden. Als weitere Spaltungsprodukte dürften die Polypeptide und als Endprodukte der Hydrolyse die Amidosäuren (Leucin, Tyrosin usw., s. S. 2065) anzusehen sein. Es wäre sogar denkbar, daß die als erstes Umwandlungsprodukt der Eiweißstoffe auftretenden Albumosen nur hochmolekulare Polypeptide mit sehr langen Ketten von Amidosäurenkombinationen (siehe unten) sind. Die weiterhin als Umwandlungsprodukte gebildeten Peptone könnte man dann als komplizierte Gemische von verschiedenen, weniger hochmolekularen Polypeptiden auffassen, die allmählich in immer einfacher konstituierte Polypeptidmoleküle zerfallen, bis schließlich nur die einfachen Amidosäuren übrig bleiben.

Eine ähnliche Umwandlung dürfte unter bestimmten Versuchsbedingungen auch unter dem Einfluß von starker Salzsäure stattfinden (s. Eieralbumin).

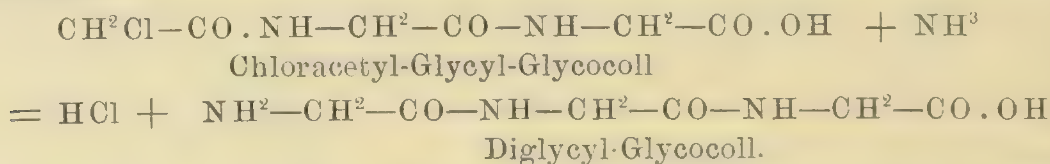
Polypeptide. Als „Peptide“ bzw. „Polypeptide“ bezeichnet E. Fischer eine große Zahl stickstoffhaltiger Verbindungen, welche mit den Peptonen eine gewisse Ähnlichkeit zeigen. Dieselben entstehen synthetisch durch Verkettung von zwei oder mehreren Molekülen der Amidosäuren. Einige dieser Verbindungen, wie das Glycyl-Alanin: $NH^2.CH^2—CO—NH$

. C^2H^4—CO.OH, das **Glycyl-Leucin**: $NH^2.CH^2$—CO—NH.C^5H^{10}—CO.OH, das **Glycyl-Tyrosin**: $NH^2.CH^2$—CO—NH.C^8H^8O—CO.OH, und das **Glycyl-Prolin**: $NH^2.CH^2$—CO—N.C^4H^7—CO.OH, sind aus den Produkten der vorsichtig geleiteten Hydrolyse der Eiweißstoffe isoliert und mit den synthetisch dargestellten Verbindungen identifiziert worden, andere scheinen als solche im pflanzlichen Organismus vorzukommen.

Das einfachste Peptid ist das **Glycyl-Glycocoll** (Schmelzp. 215 bis 220°), welches durch Einwirkung von Normal-Natronlauge auf Glycocollanhydrid entsteht:



Das hierzu erforderliche **Glycocollanhydrid** (Schmelzp. 275°) entsteht bei der Einwirkung von Wasser auf Glycocolläther (s. S. 448). Wird das Glycyl-Glycocoll mit Chloracetylchlorid: CH^2Cl—CO.Cl, erhitzt und das Reaktionsprodukt dann mit Ammoniak behandelt, so entsteht **Diglycyl-Glycocoll**:



Durch Wiederholung dieser Reaktion läßt sich hierauf ein **Triglycyl-Glycocoll** usw. gewinnen. Auch durch Überführung der in den Peptiden enthaltenen CO.OH-Gruppe durch PCl^5 in die Gruppe CO.Cl und Zusammenbringen dieser Chloride mit Amidosäuren oder mit Peptiden lassen sich höhere Polypeptide gewinnen. Das gleiche ist der Fall, wenn die Methyläther der Peptide erhitzt werden. So läßt sich z. B. der Methyläther des Diglycyl-Glycocolls auf diese Weise, unter Abspaltung von Methylalkohol, in einen Pentaglycyl-Glycocollester verwandeln.

Der synthetische Aufbau, welcher sich unter Anwendung von Glycocoll, der einfachsten Amidosäure, ausführen läßt, kann auch unter Benutzung anderer, kohlenstoffreicherer Amidosäuren oder von Gemischen verschiedener Amidosäuren realisiert werden. Um zu optisch aktiven, mit den Spaltungsprodukten der Eiweißstoffe übereinstimmenden Polypeptiden zu gelangen, wendet man für obige Synthesen entweder optisch aktive Amidosäuren oder optisch aktive Halogensäurechloride als Ausgangsmaterialien an.

Die niedrigeren Glieder der Polypeptidreihen sind kristallisierbar, die hochmolekularen dagegen amorph. Die wässerigen Lösungen der letzteren sind kolloidal und zeigen in ihrem Verhalten Ähnlichkeit mit denen der Peptone. Dies ist z. B. bei einigen Dekapeptiden, d. h. Polypeptiden, in denen 10 Amidosäurereste verkettet sind, der Fall. Von absolutem Alkohol werden die Polypeptide wenig oder gar nicht gelöst, wohl aber infolge des gleichzeitigen Vorhandenseins der NH^2- und der CO.OH-Gruppe von Säuren und Basen. Das optische Drehungsvermögen der Polypeptide ist stärker als das der einfachen Amidosäuren. Einige Polypeptide geben, ebenso wie die Peptone, die Biuretreaktion. Unter dem Einfluß von Säuren oder von Basen werden die Polypeptide nur ziemlich schwer hydrolytisch gespalten. Von Pepsin werden sie nicht verändert. Pankreassaft wirkt nur auf einen Teil der Polypeptide spaltend ein, wogegen sie durch Erepsin tierischen und pflanzlichen Ursprungs ohne Ausnahme zerlegt werden. Die Fällbarkeit der Polypeptide durch Phosphowolframsäure wächst mit dem Steigen der Molekulargröße bzw. mit der Länge der Ketten.

In der keimenden Pflanze erleiden die Eiweißstoffe, vermutlich unter dem Einfluß von Enzymen, ebenfalls eine Umwandlung in Albumosen, Peptone, Polypeptide und schließlich in einfachere Verbindungen, die eine große Ähnlichkeit mit denen zeigen, die bei der Einwirkung von Mineralsäuren bzw. von Trypsin daraus gebildet werden. E. Schulze isolierte z. B. aus den Keimlingen von Lupinen, Wicken, Kürbissen usw.: Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Amidovaleriansäure, Arginin, Lysin, Histidin, Phenylalanin, Guanidin und Ammoniak.

Zur Erkennung der Eiweißstoffe in Lösungen benutzt man ihre Eigenschaft, durch Säuren unter Anwendung von Wärme koaguliert, sowie durch Gerbsäure, Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium gefällt zu werden (s. Serumalbumin). Zur Charakterisierung der Eiweißkörper überhaupt dient ihr Verhalten gegen Salpetersäure, gegen starke Salzsäure, gegen Essigsäure und Schwefelsäure, gegen Kupfersulfat und Alkali (Biuretreaktion), sowie besonders gegen das Millonsche Reagens.

Eine streng wissenschaftliche Einteilung der Eiweißstoffe ist bei der Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse und bei den Übergängen, die sich nicht selten zwischen den einzelnen Gruppen derselben finden, bis jetzt kaum möglich. Man könnte dieselben einteilen in Proteïne (eigentliche Eiweißstoffe), mit Einschluß von deren Umwandlungsprodukten, und in Proteïde (zusammengesetzte Eiweißstoffe), mit Einschluß von deren Umwandlungsprodukten. Im nachstehenden sollen die Eiweißstoffe lediglich aus Zweckmäßigkeitsgründen nach ihren Löslichkeitsverhältnissen und ihrem allgemeinen Verhalten gruppiert werden: I. in wasserlösliche oder Albumine. II. in Globuline, welche nicht in Wasser, wohl aber in Kochsalzlösung von 10 Proz. löslich sind. III. in Proteïde, welche in Wasser und Kochsalzlösung unlöslich sind, in ihrem chemischen Verhalten und ihrer Zusammensetzung aber den Eiweißstoffen sehr nahestehen; dieselben zerfallen bei der hydrolytischen Spaltung in eigentliche Eiweißstoffe und in andere, nicht eiweißartige Verbindungen, wie Kohlehydrate, Farbstoffe usw. IV. in Albuminoide. V. in ungeformte Fermente. VI. in Toxalbumine.

I. Wasserlösliche Eiweißstoffe oder Albumine.

Nach der Art und Weise, in welcher die wasserlöslichen Eiweißstoffe in wasserunlösliche übergehen, oder nach den Bedingungen, unter denen sie koagulieren, kann man dieselben weiter einteilen in 1. eigentliche Albumine, welche beim einfachen Erhitzen ihrer Lösung koagulieren, 2. Nucleoalbumine oder Caseïne, welche aus ihren Lösungen nicht durch einfaches Kochen, sondern erst auf Zusatz von Säuren abgeschieden werden, und 3. Fibrine, welche nach Austritt aus dem lebenden Organismus, schon bei der Berührung mit der Luft, gerinnen.

1. **Eigentliche Albumine** (Eiweiß) sind in vier, in ihren Eigenschaften etwas voneinander abweichenden Modifikationen, als Eier-, Serum-, Milch- und Pflanzenalbumin, bekannt.

a) Das **Eieralbumin,** Ovalbumin, ist in konzentrierter, wässeriger, von dünnen, häutigen Membranen eingeschlossener und durchzogener Lösung vom spez. Gew. 1,045 in dem Weißen der Vogeleier[1]) enthalten. Dieses naturelle Eiweiß enthält 85 bis 88 Proz. Wasser und 10 bis 13 Proz. eigentliche Eiweißstoffe. Zerschneidet man diese einhüllenden Membranen und verdünnt die Masse mit Wasser, so erhält man nach dem Filtrieren eine fast klare, schwach opalisierende, gegen Lackmuspapier sehr schwach alkalisch reagierende, linksdrehende Flüssigkeit, welche bei Temperaturen unter 50° zu einer gelblichen, amorphen, spröden Masse eintrocknet. Durch Äther kann dem getrockneten Eiweiß etwas Fett entzogen werden. Nach Abzug von etwa 5 Proz. Asche entspricht dieses Eiweiß (bei 140° getrocknet) der auf S. 2062 angegebenen Zusammensetzung. Das unter 50° getrocknete Eiereiweiß, *Albumen ovi exsiccatum*, quillt in lauwarmem Wasser zunächst auf, um sich allmählich wieder vollständig zu lösen. Es gerinnt nach Bondzynski und Zoja bei 56 bis 64,5°. Die Anwesenheit von Chlornatrium erhöht den Koagulationspunkt. Das Eieralbumin ist keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemisch von mehreren, sich bezüglich der Koagulationstemperatur etwas voneinander unterscheidenden Eiweißstoffen. Osborne und Campell isolierten aus dem Eieralbumin zwei verschiedene Ovalbumine, von denen nur das kristallisierende (s. unten) als „Ovalbumin“, das nicht kristallisierende als Conalbumin bezeichnet wird. Ersteres koaguliert zwischen 50 und 60°, letzteres bei 64° oder bei noch höherer Temperatur. Ob diese beiden Albumine jedoch wirklich einheitlicher Natur sind, ist noch zweifelhaft. Nach Mörner, Zanetti u. a. enthält das Eiweiß, außer dem eigentlichen Ovalbumin, noch ein Globulin und eine mucinartige Substanz, das Ovomucoid. Auf die Gegenwart dieses Ovomucoids ist vielleicht das Auftreten einer reduzierend wirkenden, zuckerartigen Substanz, des Glycosamins (s. S. 968), zurückzuführen, welche beim Kochen des naturellen Hühnereiweißes mit Salzsäure auftritt.

Durch Kohlensäure, Essigsäure, Weinsäure und gewöhnliche Phosphorsäure wird die wässerige Eiweißlösung nicht gefällt, wohl aber durch Metaphosphorsäure, ebenso durch Chlor, Brom, Jod, Chloral, Phenol, Kreosot, Pikrinsäure, Gerbsäure, die meisten Metallsalze usw. Wenig Salzsäure erzeugt keinen, mehr Säure dagegen einen weißen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Niederschlag einer Verbindung von Salzsäure und Albumin. Auch der durch starke Salpetersäure erzeugte Niederschlag löst sich in einem Überschuß derselben nicht oder doch nur sehr schwer wieder auf. Konzentrierte Kalilauge verwandelt die konzentrierte Eiweißlösung in eine durchsichtige, feste Gallerte von Kaliumalbuminat. Beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge wird das Eieralbumin in Protalbinsäure und Lysalbinsäure (s. unten) verwandelt. Auf Zusatz von Alkohol und beim Schütteln mit Äther wird das Eieralbumin koaguliert bzw. aus seiner wässerigen Lösung koaguliert abgeschieden. Wasserstoffsuperoxyd wirkt auf Eiweißlösung sehr langsam bei gewöhnlicher Temperatur, etwas rascher bei Bruttemperatur ein. In beiden Fällen entsteht Oxyproteïn, ein Oxydationsprodukt des Eiweißes von dem allgemeinen Charakter der Oxyprotsulfosäure (s. S. 2066) — Fr. N. Schulz —.

Bei der Oxydation mit Ammoniumpersulfat liefert das Eieralbumin im Mittel 5 Proz. Harnstoff (Hugounenq).

---

[1]) Die im wesentlichen aus Calciumcarbonat bestehende Schale der Hühnereier beträgt 10 bis 13 Proz. vom Gesamtgewicht. Die Menge des Eiweißes steht zu der des Eidotters meist im Verhältnis von 6 : 4.

Erhitzt man 100 Tle. trockenen Eieralbumins mit 80 Tln. konzentrierter Salzsäure und 20 Tln. Wasser drei Stunden lang im Wasserbade, so wird etwa die Hälfte des Albumins in alkohollösliches Albuminpeptonhydrochlorid verwandelt, während die andere Hälfte (Antialbumose), die sich auch in Wasser kaum löst, erst bei langanhaltender Behandlung mit Salzsäure diese Umwandlung erfährt. Die gleiche Veränderung erleidet das Eieralbumin durch Salzsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man die Mischung zwei bis drei Wochen stehen läßt. Die Albuminpeptonhydrochloride, deren HCl-Gehalt etwa 15 Proz. beträgt, bilden nach dem Fällen ihrer alkoholischen Lösungen mit Äther und Trocknen der Niederschläge im Vakuum weiße, sehr hygroskopische Massen, die sich leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol lösen (C. Paal). Sie liefern die Biuretreaktion (s. S. 2067) und die Millonsche Reaktion (s. S. 2066).

Bei anhaltendem Kochen mit Salzsäure liefert das Eieralbumin die S. 2065 angegebenen Spaltungsprodukte.

Für technische Zwecke wird das naturelle Eiweiß dadurch gereinigt (Patenteiweiß), daß man 100 Liter davon mit 250 g Essigsäure von 30 Proz. und 250 g Terpentinöl innig vermischt und das Gemisch 1 bis 2 Tage lang zur Klärung beiseite stellt. Die vollständig klare Flüssigkeit wird hierauf von dem Bodensatz und dem darauf schwimmenden Terpentinöl getrennt, mit Ammoniak neutralisiert und in flachen Gefäßen bei 40 bis 50° oder im Vakuum eingedampft.

Für arzneiliche Zwecke wird das Eiweiß durch Kolieren von frischem Eieralbumin durch feine Siebe und Eindampfen der kolierten Flüssigkeit in flachen Gefäßen, bei einer 40 bis 50° nicht übersteigenden Temperatur, gewonnen. Das getrocknete Eiweiß dient zu arzneilichen, sowie zu den gleichen Zwecken wie das Serumalbumin (s. dort).

Albumen ovi siccum Pharm. germ. Ed. IV soll eine blaßgelbe, hornartige, geruch- und geschmacklose Masse bilden, die sich in Wasser zu einer trüben, neutral reagierenden Flüssigkeit löst. Werden 10 ccm wässeriger Eiweißlösung (1 : 100) mit 5 ccm Phenollösung (3 : 100) und 5 Tropfen Salpetersäure von 25 Proz. geschüttelt, so soll nach dem Filtrieren eine klare Flüssigkeit (F) resultieren. Werden 5 ccm dieses Filtrats mit 5 ccm Alkohol von 90 Proz. überschichtet, so soll keine stark milchige Zone entstehen: Dextrin, Gummi arabicum, Gelatine —. Die in obiger Weise vom Eiweiß befreite Flüssigkeit (F) wirke ferner weder reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung (nach vorheriger Neutralisation mit Natronlauge), noch werde sie durch wenig Jodlösung rotbraun gefärbt: Dextrin —.

Kristallisiertes Eieralbumin wird nach Hofmeister in folgender Weise dargestellt: Eiereiweiß von möglichst frischen Eiern wird zu Schaum geschlagen, dann 24 Stunden stehen gelassen und die klare, am Boden angesammelte Flüssigkeit mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung gemischt. Beim freiwilligen Verdunsten des filtrierten Gemisches (G) in flachen Schalen scheidet sich allmählich ein gelbes oder rötliches, kristallinisches Pulver aus, welches durch wiederholtes Lösen in halbgesättigter Ammoniumsulfatlösung und erneutes freiwilliges Verdunsten dieser Lösungen gereinigt wird. Die schließlich resultierenden, in Wasser leicht löslichen mikroskopischen Nadeln oder Tafeln werden in Alkohol gebracht, wodurch sie in wasserunlösliche Pseudomorphosen von kristallisiertem, koaguliertem Eiweiß übergehen, welche sich durch Auswaschen mit Wasser von anhaftendem Ammoniumsulfat befreien lassen.

Noch schneller läßt sich nach Hopkins und Pinkus kristallisiertes Eieralbumin erhalten, wenn man obiger Lösung (G) aus einer Bürette so viel

Essigsäure von 10 Proz. zusetzt, bis dieselbe milchig wird und dann auf je 100 ccm derselben noch 1 ccm Essigsäure zufügt. Der zunächst amorph ausgeschiedene Niederschlag wird hierauf, bei zeitweiligem Umschütteln, nach 4 bis 5 Stunden vollständig kristallinisch.

Als Tataeiweiß wird das Eiweiß der Eier von Nesthockern bezeichnet, welches beim Erhitzen durchsichtig erstarrt; diese Eigentümlichkeit wird jedoch nur durch einen Mangel an Salzen bedingt.

Metallalbuminate. Wie bereits oben erwähnt, verbindet sich das Eiereiweiß mit Kalihydrat zu einem salzartigen Stoff, dem Kaliumalbuminat. Ähnliche Verbindungen liefern fast alle Eiweißstoffe, wenn sie vorsichtig in verdünnter Kalilauge gelöst werden. Ausgehend von diesen Kaliumalbuminaten, läßt sich durch Umsetzung mit Metallsalzen eine ganze Anzahl metallhaltiger Eiweißstoffe darstellen, die man mit dem gemeinsamen Namen der Metallalbuminate zusammenfaßt. Von diesen Metallalbuminaten sind die von dem Eiereiweiß sich ableitenden noch am besten studiert.

Das Kaliumalbuminat: $C^{72}H^{112}N^{18}SO^{22} + 2KOH$ (?) nach Lieberkühn, bildet, nach dem Auswaschen der anfänglich gebildeten Gallerte (siehe oben) mit kaltem Wasser, Lösen des Rückstandes in kochendem Alkohol und Fällen der Lösung mit Äther, ein weißes, amorphes Pulver, welches nach dem Trocknen in Wasser und Alkohol nicht mehr löslich ist. Auf Zusatz von wenig Kalilauge löst sich jedoch das Kaliumalbuminat leicht wieder in Wasser auf zu einer Flüssigkeit, die sich bei mäßiger Wärme oder im Vakuum verdampfen läßt.

Bismutose bildet ein weißes, 22 Proz. Wismut enthaltendes Pulver, welches unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien ist. Dasselbe wird durch Eingießen einer Lösung von 242 g neutralen Wismutnitrats in 1200 ccm konzentrierter Kochsalzlösung in eine Lösung von 500 g Eieralbumin in 5000 ccm Wasser erhalten (Kalle & Co).

Wismutalbuminat, *Bismutum albuminatum*, ist ein graues, 9 Proz. Wismut enthaltendes Pulver (E. Merck).

Als Eisenalbuminat, *Ferrum albuminatum*, findet eine Verbindung von Eiweiß mit Eisenoxyd oder Eisenoxychlorid, deren Zusammensetzung und Eigenschaften je nach der Bereitungsweise wechseln, eine arzneiliche Anwendung. Nach Biel bereitet man dasselbe, indem man 10 Tle. trockenen Eieralbumins in 100 Tln. destillierten Wassers löst, die Lösung koliert, mit 3,6 Tln. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 spez. Gew., welche zuvor mit dem zehnfachen Volum Wasser verdünnt ist, mischt und die Mischung unter kräftigem Umschütteln gelinde erwärmt, bis eine ziemlich klare Flüssigkeit resultiert. Diese Lösung wird alsdann filtriert, bei gelinder Wärme zum Sirup eingedampft, letzterer in dünner Schicht auf Glastafeln aufgestrichen und bei 35 bis 40° getrocknet. Die gelben Lamellen, in denen das Eisenalbuminat auf diese Weise erhalten wird, enthalten 3,34 Proz. Eisen.

Nach Bernbeck-Friese dampft man 15 Tle. Eisenchloridlösung von 1,280 bis 1,282 spez. Gew. im Wasserbade bis auf 10 Tle. ein und mischt die erkaltete Flüssigkeit innig mit 20 Tln. frischen Eiweißes. Die gebildete braungelbe Masse bringt man alsdann auf ein angefeuchtetes Kolatorium, preßt sie mit den Händen gut aus, wiederholt dies unter Zusatz kleiner Mengen Wasser so oft, bis alles überschüssige Eisenchlorid entfernt ist, löst dann den Rückstand durch 1- bis 2tägige Maceration in Wasser, welches mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert ist, und führt die filtrierte Lösung, wie oben erörtert ist, in Lamellenform über.

Ferrum albuminatum siccum läßt sich auch aus dem bei der Darstellung des *Liquor ferri albuminati* (s. unten) erhaltenen, gut ausgewaschenen Eisen-

albuminatniederschlag durch Auspressen, Ausstreichen in dünner Schicht auf Glasplatten und Trocknen bei 35 bis 40° gewinnen. Das trockene Albuminat bildet ein ockerfarbenes, geruch- und geschmackloses, neutral reagierendes Pulver mit einem Eisengehalt von etwa 10 Proz. 1 g davon, in einem Mörser mit 40 g Wasser angerieben, löst sich nach Zusatz von 0,4 g Natronlauge von 15 Proz. klar auf.

Ferralbol ist ein Eisenalbuminat mit einem Eisengehalt von 3 Proz.

Zur Bestimmung des Eisengehaltes in *Ferrum albuminatum siccum* oder im Ferratin (s. unten) löse man 0,5 bis 1 g mit Hilfe von wenig Natronlauge in einem 100 ccm - Kolben auf und verfahre dann, wie unter *Liquor ferri albuminati* angegeben ist.

Liquor ferri albuminati wird in folgender Weise bereitet: 2000 g destillierten Wassers werden zum Kochen erhitzt und dann auf 50° abgekühlt. 1000 g hiervon werden hierauf mit 120 g *Liquor ferri oxychlorati dialysati Pharm. germ. Ed. V* gemischt und hierzu eine durchgeseihte Lösung von 35 g zerriebenen trockenen oder von 220 g frischen Eiereiweißes in 1000 Tln. Wasser von 50° unter Umrühren in einem dünnen Strahle zugefügt. Das Absetzen der Eisenalbuminatfällung kann nötigenfalls durch Zusatz einer Lösung von 4 g Chlornatrium in 100 g Wasser beschleunigt werden. Der entstandene Eisenalbuminatniederschlag wird hierauf nach dem Absetzen mit ausgekochtem, auf 50° wieder abgekühltem Wasser durch Dekantieren so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorreaktion mehr zeigt, und dann auf einem Kolatorium gesammelt. Der abgetropften dicken Masse setzt man in einem tarierten Gefäß 3 g Natronlauge[1]) von 15 Proz. mit einem Mal zu, rührt langsam um, bis vollständige Lösung erfolgt, fügt letzterer ein Gemisch aus 100 Tln. Zimtwasser, 2 Tln. aromatischer Tinktur und 150 g Alkohol von 90 Proz. zu, und hierauf so viel Wasser, bis die Mischung 1000 g beträgt.

Der nach obiger Vorschrift bereitete Liquor bildet eine rotbraune, kaum alkalisch reagierende und kaum eisenartig schmeckende Flüssigkeit, welche im durchfallenden Licht vollkommen klar, im auffallenden Licht jedoch wenig trübe erscheint. Derselbe enthält nahezu 0,4 Proz. Eisen. Spez. Gew. 0,986 bis 0,990. Der unverdünnte Liquor scheidet auf Zusatz von viel Alkohol alles Eisenalbuminat ab, nach vorherigem Zusatz des doppelten Volums Wasser ruft dagegen Alkohol keine Fällung hervor. Chlornatrium scheidet ebenfalls das gelöste Eisenalbuminat ab; Einleiten von CO^2 bewirkt Zersetzung. Natrium- und Kaliumcarbonat, Natron- und Kalihydrat rufen nach kurzer Zeit ein Gelatinieren hervor, während ein Zusatz von Natriumbicarbonat und von Ammoniak keine Veränderung bewirkt. Auf Zusatz von Jodkalium tritt Zersetzung ein, ohne daß jedoch eine Abscheidung von Jod eintritt. Schwefelammonium ruft zunächst nur eine dunklere Färbung, alsbald jedoch eine schwarze Fällung hervor. Säuren, in geringen Mengen zugesetzt, bewirken einen flockigen, rotbraunen Niederschlag, der durch einen Überschuß des Fällungsmittels langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen, unter Abscheidung von weißen Eiweißflocken, seine braune Farbe verliert.

Prüfung. Die gute Beschaffenheit des *Liquor ferri albuminati* ergibt sich durch das Äußere, sowie durch folgende Merkmale: 5 ccm Liquor mit 5 ccm Carbolsäurelösung von 3 Proz. und 5 Tropfen Salpetersäure von 25 Proz. gemischt, liefern ein farbloses Filtrat, welches durch Silbernitratlösung nur schwach opalisierend getrübt wird: Chloride —. 40 ccm Liquor mit 0,5 ccm Normal-Salzsäure gemischt, liefern ein farbloses Filtrat: Eisensaccharat,

---

[1]) E. Dieterich empfiehlt zur Erhöhung der Haltbarkeit einen Zusatz von 5 g Natronlauge.

Eisenoxychlorid usw. —. Der Trockensubstanzrückstand betrage etwa 4 Proz., der Eisengehalt fast 0,4 Proz. Fe. Zur Bestimmung des Eisengehaltes verdünne man in einem 100 ccm-Kolben 20 g *Liquor ferri albuminati* mit 20 ccm Wasser, füge 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) zu und erwärme im Wasserbade, bis das ausgeschiedene Eisenalbuminat vollständig entfärbt ist. Nach dem Erkalten fülle man die Mischung bis zur Marke auf, filtriere, messe von dem Filtrat 50 ccm (= 10 g Liquor) in einen Erlenmeyerschen Kolben ab und füge Kaliumpermanganatlösung von 0,5 Proz. tropfenweise bis zur schwachen, kurze Zeit bestehen bleibenden Rötung zu. Nach eingetretener Entfärbung setze man alsdann 2 g Jodkalium zu, lasse die Mischung eine Stunde lang verschlossen stehen und titriere schließlich das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung. Jedes hierzu verbrauchte Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung entspricht 0,005 59 g Fe (siehe I. anorg. Tl., S. 819). Es seien hierzu 7 bis 7,2 ccm erforderlich.

Der *Liquor ferri albuminati Drees.*, dessen Bereitungsweise geheim gehalten wird, entspricht in der Zusammensetzung und in seinen Eigenschaften im wesentlichen dem obigen Liquor. Das gleiche gilt von dem *Liquor ferri albuminati dialysat.*, dessen Darstellungsweise sich von obiger Vorschrift nur dadurch unterscheidet, daß die Eisenalbuminatlösung vor dem Zusatz des Zimtwassers usw. noch so lange der Dialyse unterworfen wird, bis das den Dialysator umgebende Wasser nicht mehr alkalisch reagiert.

Als Ferratin oder Eisenalbuminsäure wird ein in der Leber vorkommendes Eisenalbuminat bezeichnet (Schmiedeberg). Zu dessen Darstellung wird gut abgewaschene Schweineleber mit Hilfe einer Fleischhackmaschine zerkleinert, die Masse mit der dreifachen Menge Wasser angerührt, nach einstündigem Stehen langsam zum Sieden erhitzt und alsdann 15 Minuten lang im Kochen erhalten. Nach dem Erkalten wird die Mischung filtriert und der Rückstand mit Wasser so lange ausgewaschen, bis das Filtrat farblos ist und durch wenig Weinsäurelösung nicht mehr getrübt wird. Aus den vereinigten Filtraten wird hierauf das Ferratin durch vorsichtigen Zusatz von Weinsäurelösung ausgefällt, der Niederschlag durch Dekantieren mit schwach weinsäurehaltigem Wasser ausgewaschen und schließlich mit Alkohol, zunächst von 50 Proz., dann von 99 Proz., nachgespült. Das so erhaltene Ferratin wird alsdann nochmals in schwach ammoniakhaltigem Wasser gelöst, diese Lösung abermals durch Weinsäurezusatz ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei mäßiger Wärme getrocknet.

Das Ferratin bildet ein rötlichbraunes Pulver, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in schwach alkalihaltigem Wasser ist. Dasselbe enthält etwa 6 Proz. Eisen. Die ammoniakalische Lösung des Ferratins schwärzt sich durch Schwefelammonium nicht sofort, sondern erst nach einiger Zeit. Auch Ferrocyankalium ruft in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung des Ferratins in verdünntem Ammoniak zunächst nur eine weiße Fällung hervor.

Nach E. Salkowski ist das Ferratin von Schmiedeberg keine Eisenalbuminsäure, sondern ein Nucleoproteïd mit schwankendem Eisengehalt.

Zur Darstellung des künstlichen Ferratins werden nach Doehne und Schlotterbeck 40 g trockenen Eiweißes in 250 ccm Wasser gelöst, dieser Lösung 50 ccm Pottaschelösung von 5 Proz. zugefügt und die Mischung tüchtig geschüttelt. Die hierdurch gebildete gelbe, gelatinöse Masse wird nach einigen Minuten, zur Entfernung des Pottascheüberschusses, wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Erhitzen im Wasserbade wieder verflüssigt. Nach höchstens siebenstündigem Erhitzen wird hierauf die Flüssigkeit heiß filtriert, das Filtrat mit 1500 ccm Wasser versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Der hierdurch erzeugte weiße, flockige Nieder-

schlag wird alsdann durch Dekantieren ausgewaschen, hierauf durch Schütteln mit wenig starkem Ammoniak wieder gelöst und diese Lösung mit so viel frisch bereiteter Lösung von *Ferryl-kali-tartaricum* versetzt, daß auf 10 g angewendeten Eiweißes 1 g Eisensalz zur Reaktion gelangt. Die auf diese Weise erhaltene rotbraune Flüssigkeit wird alsdann eine halbe Stunde lang zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen filtriert, mit Wasser stark verdünnt und die Eiseneiweißverbindung durch Ansäuern mit Essigsäure gefällt. Nach sorgfältigem Auswaschen ist der Niederschlag nochmals in wenig Ammoniak zu lösen, die filtrierte Lösung mit Salzsäure zu neutralisieren, das hierdurch erzeugte Präzipitat abermals auszuwaschen, bei mäßiger Wärme zu trocknen und zu pulvern. Rotbraunes, in Wasser unlösliches, in alkalischen Flüssigkeiten lösliches, dem naturellen Ferratin ähnliches Pulver von etwa 8,5 Proz. Eisengehalt. Über die Ermittelung des Eisengehaltes siehe oben.

Ferratose, *Liquor Ferratini*, ist eine glycerin- und alkoholhaltige Lösung des Ferratins.

Quecksilberalbuminat, *Hydrargyrum albuminatum*, wird nach E. Dieterich dargestellt, indem man 100 g frischen Eiweißes zu Schnee schlägt, dann mit 500 g Wasser verdünnt und die wieder verflüssigte, kolierte Masse unter Umrühren in eine Lösung von 10 g Quecksilberchlorid in 500 g Wasser einträgt. Den entstandenen Niederschlag wäscht man 3- bis 4 mal durch Dekantieren mit Wasser aus, sammelt ihn hierauf auf einem Colatorium, streicht ihn in dünner Schicht auf Glasplatten und trocknet ihn bei Lichtabschluß bei 20 bis 25°.

Das trockene Quecksilberalbuminat bildet eine amorphe Masse, die an Wasser kein Quecksilberchlorid abgibt. Letzteres ist jedoch der Fall, wenn das Wasser Chlornatrium, Chlorammonium, Blutserum usw. enthält.

Liquor hydrargyri albuminati wird nach E. Dieterich bereitet, indem man 25 g frischen Eiweißes zu Schnee schlägt, letzteren sich wieder verflüssigen läßt und dann unter Umrühren eine Lösung von 5 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 65 g Wasser zufügt. Diese Flüssigkeit ist vor Licht geschützt 1 bis 2 Tage lang beiseite zu stellen und dann zu filtrieren. Vor dem Gebrauch ist sie nötigenfalls noch mit Wasser zu verdünnen. Die so bereitete Flüssigkeit scheint nur eine eiweißhaltige Lösung von Quecksilberchlorid-Chlornatrium zu sein.

Formaldehyd-Eiweiß, Protogen. Neutrale Eiweißlösung wird mit neutralem Formaldehyd versetzt, die Mischung einige Zeit stehen gelassen, dann mit Wasser gekocht, bis der Formaldehydüberschuß verjagt ist, hierauf filtriert und die Lösung schließlich zur gewünschten Konsistenz bzw. zur Trockne verdampft. Die vollständige Abwesenheit von Säuren ist zur Gewinnung eines wasserlöslichen Produktes erforderlich. Amorphe, in Wasser lösliche Masse. Die wässerige Lösung wird durch Säuren gefällt, nicht jedoch durch Soda- und Ammoniaklösung. Alkohol scheidet einen Niederschlag aus, der sich in Wasser wieder löst (Bayer & Co.).

Tannalbin ist ein Eiweißtannat, welches im Magensaft schwer löslich ist und erst im Darm zur allmählichen Resorption gelangt (Knoll & Co.). Dasselbe soll durch Fällung von Eiweißlösung mit Gerbsäure und Erhitzen des ausgewaschenen Niederschlages auf 110 bis 120° erhalten werden. Das Tannalbin bildet ein bräunlichgelbes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, welches etwa 50 Proz. Gerbsäure enthält. Letztere wird beim Schütteln mit Wasser oder Alkohol allmählich abgegeben. Der Gehalt an Stickstoff beträgt 8 bis 8,5 Proz.

Zur Ermittelung der Widerstandsfähigkeit gegen den Magensaft werden 2 g Tannalbin mit 100 ccm Wasser von 40°, 20 Tropfen Salzsäure von 25 Proz.

und 0,25 g Pepsin vermischt und dann, ohne Umrühren, 3 Stunden lang bei 40° beiseite gestellt. Das Ungelöste wird hierauf auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Das Gewicht desselben betrage nicht weniger als 1 g (Tambach). Die Menge des bei dieser Prüfung Ungelösten hängt sehr von der Beschaffenheit des Pepsins ab; bei Anwendung von frischem, kräftig verdauendem Pepsin ist dieselbe wesentlich geringer. Der Aschengehalt des Tannalbins übersteige 0,2 Proz. nicht.

Ichthalbin, Ichthyol-Eiweiß, wird von Knoll & Co. ähnlich wie das Tannalbin (s. oben) unter Benutzung von Ichthyol und Eiweißlösung dargestellt. Graubraunes, geruch- und geschmackloses, feines Pulver.

Halogen-Eiweiß, Albacide. Das Eiereiweiß wird, ebenso wie die Eiweißstoffe im allgemeinen, leicht von den Halogenen angegriffen, indem neben Halogenwasserstoff Halogensubstitutionsprodukte gebildet werden. Die Halogenatome treten hierbei substituierend in einen mit einer OH-Gruppe versehenen Benzolkern des Eiweißmoleküls ein. Die halogensubstituierten Albumine zeigen noch die Biuretreaktion, nicht dagegen die Millonsche Reaktion.

Jodalbumin, Jodalbacid, wird erhalten, indem man wässerige Eiweißlösung mit Natriumbicarbonat im Überschuß versetzt und hierzu zerriebenes oder durch Jodkalium gelöstes Jod zufügt. Das Gemisch wird alsdann unter häufigem Umschütteln auf 50° erwärmt und demselben von Zeit zu Zeit Jod und Natriumbicarbonat zugesetzt. Sobald kein Jod mehr absorbiert wird, wird die Flüssigkeit filtriert, nach dem Abkühlen mit Natronlauge und dann sofort mit Essigsäure im Überschuß versetzt. Der erhaltene Niederschlag wird hierauf abfiltriert, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade getrocknet, wiederholt mit absolutem Alkohol in der Wärme extrahiert, dann mit Wasser ausgekocht und von neuem getrocknet.

Das Jodeiweiß bildet ein gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver von 6 bis 7 Proz. Jodgehalt. Dasselbe ist unlöslich in Wasser und in absolutem Alkohol (Blum, Vaubel).

Jodalbin ist ein amerikanisches Eiweißpräparat, welches 21,5 Proz. Jod enthalten soll.

Bromalbumin, Bromalbacid mit einem Gehalt von 4 bis 5 Proz. Brom, und Chloralbumin, Chloralbacid mit einem Gehalt von 2 Proz. Chlor, lassen sich in einer ähnlichen Weise darstellen wie das Jodalbumin.

Fluoralbumin mit einem Gehalte von 1,2 Proz. Fluor läßt sich durch Elektrolyse einer mit Fluorammonium versetzten Eiweißlösung gewinnen.

α-Eigon oder *Albumen jodatum* nennt C. Dieterich ein 20 Proz. Jod enthaltendes Eiweißpräparat. Dasselbe bildet ein hellbraunes, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver, aus dem durch Einwirkung von Ätzalkalien und von Säuren Jod abgespalten wird.

α-Eigonnatrium enthält 15 Proz. Jod; dasselbe ist in Wasser löslich.

β-Eigon oder *Peptonum jodatum* ist ein bräunliches, in Wasser lösliches Pulver, welches 15 Proz. Jod enthält.

Bromeigon ist ein 11 Proz. Brom enthaltendes, in Wasser unlösliches Eiweißpräparat, Peptobromeigon die entsprechende Peptonverbindung mit 11 Proz. Bromgehalt.

Die Bestimmung des Halogens in den Halogen-Eiweißpräparaten ist nach Carius (s. S. 15) auszuführen.

Jodoformogen ist von Knoll & Co. als ein 15 Proz. Jodoform enthaltendes Eiweißpräparat bezeichnet. Dasselbe wird erhalten, indem man

Eiweißlösung und Jodoformlösung bei Gegenwart eines Eiweißfällungsmittels (z. B. Alkohol) zusammenbringt und den erhaltenen Niederschlag einige Stunden auf 120° erhitzt. Dasselbe bildet ein hellgelbes, fast geruchloses, in Wasser unlösliches, lockeres Pulver.

Desalgin bezeichnet Schleich ein grauweißes, pulverförmiges Eiweißpräparat, welches 25 Proz. Chloroform enthalten soll. Über dessen Darstellungsweise ist nichts bekannt.

Protalbinsäure, Lysalbinsäure. Werden 100 Tle. Eiereiweiß in kleinen Anteilen in eine Lösung von 15 Tln. Ätznatron in 500 Tln. Wasser unter Umschütteln eingetragen und das Gemisch alsdann in einem Kolben im Wasserbade erwärmt, so löst sich dasselbe nach Verlauf einer Stunde unter Entwickelung von Ammoniak bis auf wenige Flocken auf. Die filtrierte Lösung (L) wird dann in einer geräumigen Schale mit so viel verdünnter Essigsäure versetzt, als hierdurch noch eine Abscheidung erfolgt. Die ausgeschiedene Protalbinsäure wird hierauf nach 12 stündigem Stehen gesammelt, mit wenig Wasser gewaschen, dann mit Wasser zu einem dünnen Brei verrieben und letzterer gegen Wasser der Dialyse unterworfen. Die in dem Dialysator verbleibende Protalbinsäure wird nach dem Sammeln entweder direkt an der Luft oder im Exsikkator getrocknet, oder zuvor noch feucht mit viel absolutem Alkohol behandelt.

Zur Gewinnung der Lysalbinsäure fällt man aus der ursprünglichen alkalischen Lösung (L) die Protalbinsäure durch verdünnte Schwefelsäure aus, neutralisiert dann das Filtrat mit Natronlauge, dampft dasselbe auf ein kleines Volum ein, versetzt es mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) im Überschuß und unterwirft es der Dialyse. Das in dem Dialysator verbleibende Sulfat der Lysalbinsäure wird hierauf mit Barytwasser unter Vermeidung eines Überschusses zerlegt, das Filtrat zum dünnen Sirup eingedampft und durch ein mehrfaches Volum Alkohol gefällt.

Die Protalbinsäure bildet eine hornartige Masse oder ein weißes, grobkörniges Pulver. Im feuchten Zustande löst sie sich in Alkohol von 50 Proz. In wässerigen ätzenden und kohlensauren Alkalien ist die Protalbinsäure leicht löslich. Aus dieser Lösung wird sie durch Essigsäure und verdünnte Mineralsäuren wieder gefällt, von einem Überschuß der letzteren aber wieder gelöst. Die alkalischen Lösungen liefern die Biuretreaktion (s. S. 2067). Die Alkali- und alkalischen Erdmetallsalze der Protalbinsäure sind in Wasser löslich, die Schwermetallsalze dagegen unlöslich.

Die Lysalbinsäure ist ein weißes, in Wasser leicht lösliches Pulver. Dieselbe liefert die Biuretreaktion (s. S. 2067). Die Salze der Lysalbinsäure ähneln in der Löslichkeit denen der Protalbinsäure.

Protalbinsaures Eisenoxyd enthält 2,7 bis 4,4 Proz. Fe, lysalbinsaures Eisenoxyd 5,7 bis 6,5 Proz. Fe.

Die Schwermetallsalze der Protalbinsäure und der Lysalbinsäure lösen sich in ätzendem und kohlensaurem Kalium und Natrium zu Flüssigkeiten, in denen das Schwermetall nicht durch die üblichen Reagenzien nachweisbar ist. In diesen Lösungen befindet sich das Schwermetall als kolloidales Hydroxyd oder Oxyd neben dem Alkalisalz der Protalbinsäure bzw. Lysalbinsäure. Diese Lösungen können durch Dialyse von dem Überschuß an Alkali befreit und dann durch Eindampfen bei einer Temperatur unter 40° zur Trockne gebracht werden.

Auf diese Weise lassen sich wasserlösliche, kolloidale Silberpräparate und Quecksilberpräparate mit einem Gehalt von 70 Proz. Ag bzw. 30 Proz. Hg darstellen. Auch Kupfer- und Eisenverbindungen

lassen sich auf diese Weise in kolloidaler, wasserlöslicher Form gewinnen (C. Paal).

b) Das **Serumalbumin** (Bluteiweiß, Serin), findet sich gelöst in reichlicher Menge im Blut, ferner im Chylus, in der Lymphe, in Transsudaten und serösen Flüssigkeiten, im Colostrum, im pathologischen Harn (bei Nierenkrankheiten) usw. Es wird dargestellt aus Blutserum durch Verdünnen desselben mit dem 20fachen Volum Wasser, Ausfällen der Globuline durch Einleiten von Kohlensäure und Verdunsten des Filtrates unterhalb 50°. Ob die Serumalbumine verschiedenen Ursprungs bzw. von verschiedenen Tierarten identisch sind, ist zweifelhaft. Dieselben zeigen kleine Verschiedenheiten in der Zusammensetzung, in der Kristallisierbarkeit, in dem Drehungsvermögen und in dem Koagulationspunkte. Das Serumalbumin ist dem Eieralbumin sehr ähnlich. Dasselbe dürfte jedoch ebenfalls nicht als eine einheitliche Verbindung anzusehen sein, da es sich auch in einen kristallisierbaren und in einen amorphen Teil zerlegen läßt. Das Serumalbumin bildet eine gelbliche, amorphe, spröde Masse, welche sich in Wasser zu einer klaren, nicht fadenziehenden Flüssigkeit löst. Die wässerige Lösung desselben ist stärker linksdrehend als die des Eieralbumins. Durch Alkohol wird es daraus gefällt; der Niederschlag ist unmittelbar nach der Abscheidung in Wasser löslich, geht jedoch schon nach wenigen Minuten in den unlöslichen Zustand über. Durch Äther wird die Lösung des naturellen Serumalbumins nicht gefällt, wohl aber die des aschefreien. Durch Kohlensäure, gewöhnliche Phosphorsäure, verdünnte Mineralsäuren, Weinsäure, Neutralsalze der Alkalimetalle, sowie durch Magnesiumsulfat wird es in der Kälte nicht gefällt. Bei 40° wird das Serumalbumin aus seiner Lösung durch Sättigung mit Ammoniumsulfat abgeschieden. Durch genügend konzentrierte Mineralsäuren erfolgt alsbald Koagulation. Konzentrierte Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag ab. Durch Gerbsäure (bei Gegenwart einer freien Mineralsäure), durch Metaphosphorsäure, Phosphomolybdänsäure, Phosphowolframsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Quecksilberjodid-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium, sowie durch die meisten Metallsalze wird die Lösung des Serumalbumins gefällt. Es koaguliert je nach dem Ursprung und dem Salzgehalt bei 64 bis 72°. In möglichst salzarmer Lösung von 1 Proz. koaguliert es bereits bei etwa 50°.

Kristallisiertes Serumalbumin wird nach Krieger und Gürber erhalten, indem man das Serum vom Pferde mit einem gleichen Volum kalt gesättigter Ammoniumsulfatlösung versetzt, dem Filtrat so viel $^1/_5$-Normal-Schwefelsäure zufügt, bis eben eine schwache Trübung auftritt und die Flüssigkeit dann 24 Stunden stehen läßt. Der ausgeschiedene kristallinische Niederschlag ist hierauf zu sammeln, in kaltem Wasser zu lösen und die Lösung von neuem in obiger Weise zu behandeln. Kleine, prismatische Kristalle. Durch Einwirkung von Jod läßt sich aus dem kristallisierten Serumalbumin ein Jod-Serumalbumin mit einem Gehalte von 12 Proz. Jod erhalten (s. S. 2076).

Das Eiereiweiß und besonders das Serumeiweiß finden wegen ihrer Eigenschaft, beim Erhitzen zu gerinnen, zum Klären von Flüssigkeiten, namentlich in den Zuckerraffinerien, Verwendung. Das Serumalbumin wird im Großen bereitet, indem man geronnenes Blut in kleine Würfel schneidet, diese auf feinen Sieben ausbreitet und das ablaufende Blutserum in flachen Gefäßen bei 30 bis 40° eintrocknet. Das Serumalbumin dient auch in der Kattundruckerei zum Befestigen unlöslicher Farben auf der Faser.

Afermol besteht aus trockenem Pferdeblutserum; Ovoferrin ist ein flüssiges, amerikanisches Eisenpräparat, mit einem Gehalt von 0,4 Proz. Eisen,

welches durch Erhitzen von Serumalbumin mit Eisentartrat unter Druck hergestellt werden soll.

Nachweis des Albumins im Harn.

Der Harn Gesunder enthält nur so geringe Spuren von Eiweiß, daß dieselben durch die üblichen Eiweißreagenzien nicht nachgewiesen werden können; in erheblicherer, jedoch selten 1 Proz. übersteigender Menge findet es sich im pathologischen Harn, besonders bei Nierenaffektionen. Vorübergehend kann auch bei gesunden Menschen infolge großer körperlicher Anstrengungen, nach reichlichen Mahlzeiten, nach Gemütsbewegungen und nervösen Einflüssen Eiweiß im Harn auftreten. Diese meist nur geringen Eiweißausscheidungen verschwinden jedoch nach dem Aufhören der dieselben bedingenden Ursachen. Nach Senator sind in jedem eiweißhaltigen Harn zwei verschiedene Arten von Eiweißstoffen enthalten, das Serumalbumin und das Paraglobulin (Paraalbumin, s. unten), welche jedoch bei den qualitativen und quantitativen Eiweißreaktionen gewöhnlich gemeinsam zum Nachweis gelangen.

Um einen Harn überhaupt auf einen Gehalt an Eiweiß zu prüfen, und zwar wie es gewöhnlich geschieht, ohne auf das Paraglobulin, welches sich bei den üblichen Reaktionen ebenso wie das Serumalbumin verhält, Rücksicht zu nehmen, erhitze man 1. 10 bis 15 ccm des zu prüfenden, schwach sauer reagierenden, vollständig klaren, nötigenfalls zuvor filtrierten Harns in einem Reagenzglase zum Kochen und füge hierauf 10 bis 15 Tropfen oder so viel reiner Salpetersäure von 25 Proz. zu, daß die Flüssigkeit stark sauer reagiert. Neutral oder schwach alkalisch reagierender Harn ist vor dem Filtrieren und Aufkochen durch Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure schwach anzusäuern. Die Anwesenheit von Eiweiß gibt sich durch die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages, bei sehr geringen Mengen zunächst durch eine Trübung und erst nach längerem Stehen durch eine geringe Menge eines Niederschlages zu erkennen. Nach dem Zusatz der 10 bis 15 Tropfen Salpetersäure darf der Harn nicht mehr erhitzt werden, da sich sonst das ausgeschiedene Eiweiß zum Teil wieder löst. Fügt man zu dem zum Kochen erhitzten Harn an Stelle von Salpetersäure die gleiche Menge Millonsches Reagens (s. S. 2066), so färben sich die ausgeschiedenen Eiweißflocken rot.

Die Salpetersäurereaktion auf Eiweiß kann auch in der Weise ausgeführt werden, daß man 10 ccm des klaren, schwach sauer reagierenden Harns auf 5 ccm Salpetersäure von 25 Proz. schichtet (Heller). Bei Gegenwart von Eiweiß zeigt sich sofort oder nach kurzer Zeit an der Berührungsfläche eine weißliche, flockige Zone.

2. Empfindlicher als die Koagulation durch Salpetersäure ist der Nachweis des Eiweißes durch Fällung mittels Ferrocyankalium in essigsaurer Lösung (Boedecker). Zu diesem Zweck versetzt man 10 bis 15 ccm filtrierten Harns mit verdünnter Essigsäure (5 Tropfen) bis zur stark sauren Reaktion und fügt alsdann einige Tropfen Ferrocyankaliumlösung (1:20) zu. Bei Gegenwart von Eiweiß scheidet sich ohne jede Erwärmung ein gelblichweißer, feinflockiger Niederschlag ab. Eine Lösung mit einem Gehalt von 0,000 006 Proz. Albumin liefert noch eine feinflockige Ausscheidung. Tritt auf Zusatz von Essigsäure allein schon eine Trübung ein, die auch auf weiteren Zusatz nicht wieder verschwindet (Harnmucin, s. S. 891), so filtriere man den mit Essigsäure versetzten Harn nochmals und füge erst dann tropfenweise die Ferrocyankaliumlösung zu.

3. Fügt man ferner zu einer Probe des zu prüfenden, klaren Harns die frisch bereitete Lösung eines Stückchens Metaphosphorsäure oder direkt etwas Metaphosphorsäure, so findet ebenfalls ohne Erwärmung eine mehr oder minder reichliche Ausscheidung von koaguliertem Eiweiß in Gestalt eines flockigen, weißen Niederschlages oder einer weißlichen Trübung statt (Grigg, Hindenlang). Das Eiweiß ist der einzige pathologische Bestandteil des Harns, welcher durch Metaphosphorsäure gefällt wird und sich durch eine entstehende Trübung kennzeichnet.

4. Versetzt man 10 ccm des schwach sauer reagierenden, nötigenfalls mit wenig Essigsäure angesäuerten, klaren Harns mit einer kleinen Messerspitze voll Sulfosalicylsäure[1]) oder zerriebenen sauren, sulfosalicylsauren Natriums, so tritt beim Umschwenken allmählich eine Trübung bzw. flockige Ausscheidung ein (Roch). An Stelle der Sulfosalicylsäure kann auch ein Kristall von Trichloressigsäure Verwendung finden (Raabe).

5. In dem mit Essigsäure angesäuerten Harn kann das Eiweiß auch durch Zusatz von etwas Gerbsäurelösung: Abscheidung graubrauner Flocken —; oder durch Zusatz eines gleichen Volums gesättigter Chlornatrium- oder Natriumsulfatlösung: Abscheidung weißer Flocken — nachgewiesen werden[2]). Auch durch Zusatz von kalt gesättigter, wässeriger Pikrinsäurelösung oder von Esbachschem Eiweißreagens (s. unten) läßt sich Eiweiß im Harn durch die eintretende Abscheidung gelber Flocken nachweisen. Pepton wird zwar durch Pikrinsäure auch gefällt, jedoch sind einesteils die Mengen desselben im Harn zu gering, um durch Pikrinsäure nachgewiesen zu werden, anderenteils lassen sich Peptonfällungen durch Erhitzen und durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure wieder in Lösung bringen.

Um die gesamte Eiweißmenge des Harns quantitativ zu bestimmen, bringe man je nach dem größeren oder geringeren Eiweißgehalt 20 bis 100 ccm des zu prüfenden, zuvor filtrierten Harns in ein Becherglas, erwärme im Wasserbade und setze tropfenweise so viel Essigsäure von etwa 2 Proz. unter Umrühren zu, daß das Eiweiß sich grobflockig abscheidet und die darüber stehende Flüssigkeit sich vollständig klärt. Hat man bei

---

[1]) Sulfosalicylsäure: $C^6H^3(OH)(CO.OH)SO^3H$ + aqu., wird erhalten, indem man 10 Tle. Salicylsäure mit 50 Tln. reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbade $^1/_2$ Stunde lang erhitzt, die erstarrte Masse nach dem Erkalten absaugt und zwischen Tonplatten preßt. Die so gewonnene Sulfosalicylsäure ist dann durch wiederholtes Umkristallisieren aus Äther zu reinigen. Farblose, nadelförmige, wasserfrei bei 222° schmelzende, sehr leicht lösliche Kristalle.

Saures sulfosalicylsaures Natrium: $C^6H^3(OH)(CO.OH)SO^3Na + H^2O$, wird leicht in farblosen, säulenförmigen Kristallen gewonnen, wenn man die aus 10 Tln. Salicylsäure dargestellte, abgepreßte Sulfosalicylsäure in 200 Tln. nahezu gesättigter Kochsalzlösung in der Wärme auflöst und die Lösung dann erkalten läßt. Die wässerige Lösung dieses sauer reagierenden Salzes wird durch Eisenchlorid blutrot gefärbt.

[2]) Das Pavysche Eiweißreagens besteht je aus Täfelchen von Citronensäure und Ferrocyankalium; das Stütz-Fürbringersche aus Gelatinekapseln, welche Quecksilberchlorid, Chlornatrium und Citronensäure enthalten. Das Eiweißreagenzpapier besteht aus dickem Filtrierpapier, welches mit Citronensäure (I) und mit Quecksilberjodid-Jodkalium (II) imprägniert ist. Beim Gebrauch wird erst I, dann II dem zu prüfenden Harn direkt zugesetzt.

Das Spieglersche Eiweißreagens, welches sich durch große Empfindlichkeit auszeichnet, besteht aus einer Lösung von 8 Tln. Quecksilberchlorid, 4 Tln. Weinsäure und 20 Tln. Glycerin in 200 Tln. Wasser. Der zu prüfende Harn ist auf dieses Reagens zu schichten: eintretende weiße Zone.

großem Eiweißgehalt nur 20 oder 50 ccm Harn abgemessen, so sind dieselben vor dem Erwärmen zu 100 ccm zu verdünnen; die Bestimmung gelingt am besten, wenn nur 0,2 bis 0,3 g Albumin vorhanden sind. Das ausgeschiedene Eiweiß wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, mit heißem Wasser sorgfältig ausgewaschen und bei 100^0 bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Bei genauen Bestimmungen ist das derartig gewogene Eiweiß noch zu veraschen und die Asche von dem ursprünglich ermittelten Gewicht abzuziehen. Das Ansäuern des Harns darf zur quantitativen Eiweißbestimmung nur mittels einer sehr kleinen Menge von Essigsäure geschehen, da ein Überschuß davon lösend auf das abgeschiedene Eiweiß einwirkt.

Zur approximativen Bestimmung des Eiweißes im Harn dient häufig das Verfahren von Esbach. Dasselbe besteht darin, daß man in ein besonders graduiertes Röhrchen den sauer reagierenden bzw. mit Essigsäure angesäuerten Harn bis zu einer bestimmten Marke gießt, dann bis zu einer zweiten Marke die Lösung des Reagens (2 g Citronensäure, 1 g Pikrinsäure in 100 ccm Wasser gelöst) zufügt, die Mischung vorsichtig umschüttelt und dann 24 Stunden stehen läßt. Nach dieser Zeit wird dann die Höhe des gebildeten Niederschlages an der Graduierung des Röhrchens abgelesen. Die abgelesene Zahl soll dann direkt die Menge Eiweiß in 1000 Tln. Harn angeben.

Die Zu- oder Abnahme des Eiweißgehaltes eines Harns kann in relativen Werten annähernd auch durch Vergleich des Volums der Niederschläge ermittelt werden, welche in gleichen Mengen des Harns unter gleichen Versuchsbedingungen erzeugt werden. Zu diesem Zweck säuert man je 10 bis 20 ccm der zu prüfenden Harne in graduierten, gleich weiten Reagenzgläsern mit gleich viel Essigsäure an, fügt gleiche, zur Ausfällung ausreichende Mengen von Ferrocyankaliumlösung zu, läßt die Mischungen 12 bis 24 Stunden stehen und liest das Volum des entstandenen Niederschlages an der Graduierung ab.

Eine genaue Bestimmung des Eiweißgehaltes eines Harns kann in absoluten Werten jedoch nur auf gewichtsanalytischem Wege ausgeführt werden.

Um das Paraglobulin (Serumglobulin), welches sich fast immer nur als ein Begleiter des Serumalbumins im Harn findet, qualitativ nachzuweisen, verdünnt man den Harn nach der Filtration mit etwa dem sechsfachen Volum Wasser (bis zum spez. Gew. 1,002 bis 1,003) und leitet alsdann 1 bis 2 Stunden lang einen langsamen Strom von gewaschenem CO^2 durch die Flüssigkeit. Eine feinflockige, weiße Fällung, anfänglich nur als Trübung erscheinend und sich meist erst nach 12- bis 24stündigem Stehen als Niederschlag absetzend, zeigt die Gegenwart von Paraglobulin an (Lehmann). Das gleichzeitig vorhandene Serumalbumin wird durch CO^2 nicht gefällt, dasselbe kann daher, nach Abscheidung des Paraglobulins, in der filtrierten Flüssigkeit durch vorstehende Reaktionen nachgewiesen werden. Unter Umständen scheidet sich das Paraglobulin schon bei der Verdünnung des Harns aus. Durch Verdünnung bzw. durch Einleiten von CO^2 kann jedoch nur ein Teil des in dem Harn enthaltenen Paraglobulins abgeschieden werden, die Gesamtmenge desselben wird gefällt durch Sättigung des betreffenden Harns mit Magnesiumsulfat. Zu diesem Zweck wird in den zu prüfenden Harn so viel fein gepulverten Magnesiumsulfates eingetragen, daß sich auch bei längerer Berührung mit dem Harn nichts mehr auflöst (Hammarsten). Alkalisch reagierende Harne sind zuvor mit Essigsäure sehr schwach anzusäuern. Die Anwesenheit von Paraglobulin macht sich durch die Abscheidung eines weißen, flockigen Niederschlages bemerkbar. Serumalbumin wird unter diesen Bedingungen nicht gefällt, dasselbe kann daher

in dem Filtrate durch die üblichen Eiweißreaktionen weiter nachgewiesen werden.

Das aus dem Harn abgeschiedene Paraglobulin ist von milchweißer, feinflockiger Beschaffenheit. Es löst sich in Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proz., in Salzsäure von 1 Proz., sowie in konzentrierter Essigsäure. Aus der Kochsalzlösung scheidet es sich beim Erwärmen vollständig wieder ab. In gesättigter Magnesiumsulfatlösung ist es unlöslich. Das Paraglobulin des Harns ist mit dem des Blutplasmas (s. dort) identisch.

Um das Paraglobulin quantitativ zu bestimmen, sättigt man, je nach dem anscheinend größeren oder geringeren Eiweißgehalt, 25 bis 100 ccm Harn vollständig mit Magnesiumsulfat. Der betreffende Harn muß schwach saure Reaktion besitzen; alkalische Harne sind daher mit Essigsäure schwach anzusäuern. Eiweißreiche Harne sind vor der Sättigung mit Wasser auf 100 ccm zu verdünnen. Man trägt in den Harn mehr Magnesiumsulfat in fein gepulvertem Zustande ein (auf 100 ccm etwa 80 g), als er zu lösen vermag, und rührt die Mischung wiederholt sanft um. Nimmt nach 24 Stunden die Menge des ungelöst gebliebenen Magnesiumsulfates nicht mehr ab, so bringt man die Flüssigkeit mit den Paraglobulinflocken auf ein gewogenes Filter, rührt alsdann das zurückbleibende Salz wiederholt mit gesättigter Bittersalzlösung an und bringt auch diese Flüssigkeiten nach jedesmaligem Absetzen auf das Filter. Letzteres wird samt dem Niederschlage so lange mit gesättigter Bittersalzlösung ausgewaschen, bis das Filtrat weder beim Erhitzen für sich, noch nach Zusatz von etwas Salpetersäure mehr getrübt wird. Hierauf wird das Paraglobulin durch mehrstündiges Trocknen bei 110° in den unlöslichen Zustand übergeführt, sodann durch Auswaschen mit heißem Wasser von Magnesiumsulfat vollständig befreit und abermals bei 100 bis 110° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Von dem Gewichte des Paraglobulins, welches auf diese Weise ermittelt ist, ist noch das Gewicht der Asche, welche nach dem Einäschern zurückbleibt, in Abzug zu bringen. Führt man neben der Bestimmung des Paraglobulins auch noch eine solche des Gesamteiweißes (s. oben) aus, so ergibt sich der Gehalt an Serumalbumin naturgemäß aus der Differenz der bei beiden Bestimmungen ermittelten Werte.

In Beziehung zu dem Serumalbumin scheinen das Paraalbumin und die sogenannten Albumosen zu stehen.

Das Paraalbumin (Metalbumin, Pseudomucin) bedingt die schleimige, fadenziehende Beschaffenheit der Flüssigkeit der Ovarialcysten (Scherer). Es kann sich dasselbe auch in Ascitesflüssigkeit und in anderen Cysten finden. Verdünnt man letztere stark mit Wasser, so tritt durch Einleiten von CO^2 oder durch Zusatz von Essigsäure eine flockige Fällung ein, welche sich in überschüssiger Säure und in Ätzalkalien leicht wieder löst. Die Fällbarkeit des Paraalbumins durch CO^2 hat zu einer Verwechslung desselben mit dem Paraglobulin und zu der irrtümlichen Annahme geführt, daß das Paraalbumin im Harn vorkomme. Durch Alkohol wird das Paraalbumin gefällt, der Niederschlag löst sich jedoch in Wasser von 35° wieder zu einer schleimigen Flüssigkeit.

Für das Paraalbumin charakteristisch ist 1. sein Verhalten beim Kochen unter Zusatz von Essigsäure anzusehen. Während es beim Serumalbumin leicht gelingt, den Zusatz von Essigsäure so zu treffen, daß beim Aufkochen sich alles Albumin in groben Flocken abscheidet und die Flüssigkeit klar wird, gelingt dies beim Paraalbumin nicht; man mag den Säurezusatz wählen, wie man will, die Flüssigkeit bleibt immer milchig trübe. Diese Reaktion kann auch derartig ausgeführt werden, daß man die zu prüfende verdünnte

Flüssigkeit mit einigen Tropfen Rosolsäurelösung versetzt, zum Kochen erhitzt und dann sehr verdünnte Schwefelsäure tropfenweise zufügt, bis die Rotfärbung, nach nochmaligem Aufkochen, verschwunden ist. Seröse Flüssigkeiten geben hierbei stets klare, Paraalbumin enthaltende stets trübe Filtrate. 2. In paraalbuminhaltigen Flüssigkeiten bildet sich Zucker (Reduktion Fehlingscher Lösung nach Übersättigung mit Natronlauge), wenn dieselben mit verdünnter Salzsäure (es genügt schon 0,1 Proz. HCl) im Wasserbade erwärmt werden. Infolge des Vorhandenseins einer Kohlehydratgruppe im Molekül der Paraalbumine liefern dieselben bei der hydrolytischen Spaltung auch Laevulinsäure. Auch Ammoniak und Guanidin sind, neben den üblichen Eiweißspaltungsprodukten, dabei beobachtet (Otori).

Die „Albumosen“ (Propeptone, Hemialbumosen) entstehen als eines der ersten Umwandlungsprodukte bei der Einwirkung von Pepsin oder Pankreas, sowie auch bei der Einwirkung von Säuren und überhitztem Wasser auf Eiweißstoffe (s. Pepton). Sie bilden eine amorphe, linksdrehende, nicht diffundierbare Masse, welche wenig in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich ist. Beim Erkalten scheidet die in der Wärme bereitete Lösung einen Niederschlag ab; unter Umständen erstarrt die Lösung auch zu einer Gallerte. In Alkohol und in Neutralsalzlösungen sind sie unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Säuren und Alkalien. Konzentrierte Salpetersäure oder Salzsäure fällen sie in der Kälte, der Niederschlag löst sich aber in einem geringen Überschuß des Fällungsmittels wieder auf. Vom Pepton unterscheiden sich die Albumosen durch die sehr langsame oder ganz mangelnde Dialysierbarkeit, ferner durch die Fällbarkeit durch Chlornatrium, sowie durch Chlornatrium und Essigsäure bei Temperaturen weit über 70°. Nach Kühne und Chittenden sind die Albumosen keine einheitlichen Stoffe, sondern setzen sich aus vier Albumosen zusammen: Protalbumose, Heteroalbumose, Dysalbumose und Deuteroalbumose, welche sich besonders in der Fällbarkeit durch Salzlösungen unterscheiden.

Den „Albumosen“ steht die Harnalbumose nahe, welche sich bei multipler Sarcomatose des Rückenmarkes im Harn vorfindet. Zum Nachweis der Harnalbumose im Harn sättigt man denselben mit Chlornatrium, versetzt ihn mit wenig Essigsäure, erhitzt zum Kochen und filtriert heiß. Serumalbumin und Paraglobulin bleiben vollständig ungelöst, während Harnalbumose in Lösung geht und sich aus dem Filtrate beim Erkalten in Flocken abscheidet. Zur weiteren Charakterisierung sammele man den Niederschlag, presse ihn, löse ihn in wenig Wasser und prüfe die Lösung mit Salpetersäure und mit Essigsäure und Ferrocyankalium (s. S. 2079). Durch letzteres Reagens entsteht ein reichlicher Niederschlag, der sich jedoch in der Wärme wieder auflöst. Auch Essigsäure und Tannin, Pikrinsäure und Metaphosphorsäure können zum weiteren Nachweis der Harnalbumose verwendet werden.

c) **Milchalbumin** (Lactalbumin) ist ein dem Serumalbumin sehr ähnlicher, in der Milch in geringer Menge enthaltener Eiweißkörper, dessen Lösung jedoch schwächer linksdrehend ist als die des Serumalbumins. Dasselbe kristallisiert in ähnlicher Form wie das Eier- und Serumalbumin. Das Milchalbumin koaguliert, je nach der Konzentration und dem Salzgehalt, bei 72 bis 84° (Wichmann).

d) **Pflanzenalbumin**, welches nach den älteren Angaben in allen Pflanzensäften, jedoch meist nur in sehr geringer Menge, vorhanden ist, ist bisher nicht rein dargestellt und daher nur noch wenig untersucht worden. In seiner Zusammensetzung (es enthält nur etwas weniger Schwefel) und in seinen Eigenschaften soll es im wesentlichen dem Eieralbumin entsprechen.

Als Leukosin bezeichnen Osborne und Voorhees ein in dem Weizen, dem Roggen und der Gerste vorkommendes Albumin, welches bei 52° koaguliert und durch Chlornatrium und Magnesiumsulfat gefällt wird.

2. **Nucleoalbumine** oder **Caseïne** sind ebenfalls in mehreren Modifikationen bekannt; zu denselben zählen Milchcaseïn und Pflanzencaseïn. Die Nucleoalbumine unterscheiden sich von den eigentlichen Albuminen (s. S. 2069) zunächst durch das Verhalten gegen das Labferment, welches auf letztere ohne Einwirkung ist. Sie sind ferner phosphorhaltig und liefern bei der Pepsinverdauung Para- oder Pseudonucleïne, welche sich ausscheiden, während Albumosen und Peptone in Lösung gehen. Diese Pseudonucleïne sind phosphorhaltige, amorphe, in Wasser und in sehr verdünnten Säuren unlösliche, in verdünnten Alkalien leicht lösliche Stoffe, welche noch die Reaktionen der Eiweißstoffe geben. Beim Kochen mit Säuren liefern die Pseudonucleïne, zum Unterschied von den eigentlichen Nucleïnen (s. dort), als Spaltungsprodukte keine Xanthinbasen und keine Nucleïnsäure (Kossel, Hammarsten).

a) **Milchcaseïn** ist der wichtigste Eiweißstoff der Milch der Säugetiere, und zwar ist es darin in Gestalt einer Calciumverbindung, als Calciumalbuminat, gelöst. Ob das Caseïn auch im Eidotter, im Blute, in der Kristalllinse, im Hauttalg, in der Bürzeldrüse der Vögel usw. vorkommt, ist zweifelhaft. Um es darzustellen, versetzt man stark mit Wasser verdünnte, abgerahmte Milch mit verdünnter Essigsäure, wäscht den entstandenen Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther aus, löst ihn alsdann in verdünnter Natronlauge oder in Ammoniak, unter Vermeidung alkalischer Reaktion, fällt das Caseïn aus der filtrierten Lösung abermals mit Essigsäure aus und wäscht es von neuem mit Wasser, Alkohol und Äther.

Das durch Fällung erhaltene Caseïn bildet eine weiße, flockige Masse, welche nach dem Trocknen eine gelbliche Farbe und eine brüchige, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. Das Caseïn ist nach Hoppe-Seyler und Hammarsten ein einheitlicher Stoff, dagegen ist es zweifelhaft, ob die Caseïne der Milch verschiedener Tiere identisch sind. Das alkalifreie Caseïn ist unlöslich in Wasser und in Kochsalzlösung, jedoch wird es leicht, besonders im frisch gefällten Zustande, von Wasser gelöst, dem wenig Salzsäure oder Ätzkali zugesetzt ist. Aus letzteren Lösungen wird es bei genauer Neutralisation als eine flockige, faserige Masse wieder abgeschieden; Alkaliphosphate verhindern jedoch die Abscheidung. Auch in Kalkwasser, Barytwasser und Alkalicarbonatlösung ist das Caseïn löslich. Die alkalische Lösung des Caseïns, welche linksdrehend ist, wird, ebenso wenig wie die Milch selbst, durch Kochen koaguliert; nur an der Oberfläche scheidet sich eine Haut von koaguliertem Caseïn ab. Durch verdünnte Säuren, sowie durch Berührung mit der inneren Schleimhaut des Kälbermagens oder der daraus dargestellten Labflüssigkeit [besonders bei mäßiger Wärme (50 bis 60°)] wird das Caseïn aus der Milch und aus seiner alkalischen Lösung abgeschieden. Mechanisch, durch Oberflächenattraktion, wird das Caseïn abgeschieden, wenn man dessen Lösung mit viel gebranntem Ton oder mit Tierkohle schüttelt oder durch poröse Tonplatten filtriert. Auch durch Chlornatrium oder durch Magnesiumsulfat wird das Caseïn aus seinen Lösungen, bei vollständiger Sättigung derselben mit diesen Salzen, ausgeschieden.

Das durch Lab gefällte, mit Fett gemischte Caseïn liefert den Käse, die davon abfiltrierte Flüssigkeit die sogenannten süßen Molken. Die koagulierende Wirkung des Labfermentes ist bisher nicht in genügender Weise erklärt worden. Aus kalksalzfreien und aus kalkarmen (besonders arm an

kolloidalem Kalk) Lösungen wird das Caseïn durch das Labferment nicht direkt ausgeschieden; diese Ausscheidung tritt erst ein auf Zusatz von Kalksalzen bzw. bei Gegenwart derselben. Unter letzteren Bedingungen wird das Caseïn in das in Wasser schwer lösliche Paracaseïn, Paracaseïncalcium (Käse) übergeführt; gleichzeitig entsteht in geringer Menge ein in Wasser leicht löslicher, der „Hemialbumose" ähnlicher Stoff (Hammarsten). Das durch Lab koagulierte Caseïn besitzt eine andere Beschaffenheit, als das durch Säuren abgeschiedene. Gießt man alkalische Caseïnlösung in überschüssige konzentrierte Mineralsäuren, so scheidet sich Acidcaseïn, eine Verbindung des Caseïns mit Säuren, in Flocken ab, welche in reinem Wasser löslich sind.

Bei der Verdauung des Caseïns mit Pepsin und Salzsäure scheidet sich Paranucleïn ab, während Paranucleïnsäure, neben Albumosen und Peptonen in Lösung geht. Wird die mit Soda neutralisierte, zuvor filtrierte Lösung mit Ferriammoniumsulfat erhitzt, so scheidet sich paranucleïnsaures Eisen, Triferrin, Protoferrin, *Ferrum paranucleïnicum* ab (Salkowski). Arsenogen scheint ein Gemisch aus letzterer Verbindung mit arsensaurem Eisenoxyd zu sein. Das gleiche ist vielleicht auch bei dem Arsen-Triferrin, welches 0,06 Proz. Arsen enthält, der Fall.

Das Triferrin bildet ein rotbraunes, in Wasser unlösliches Pulver, welches 22 Proz. Eisen, 9 Proz. Stickstoff und 2,5 Proz. Phosphor enthalten soll.

Triferrol ist eine aromatische, 1,5 Proz. Triferrin enthaltende Flüssigkeit.

Als Sophol wird ein in Wasser lösliches formaldehyd-nucleïnsaures Silber mit einem Gehalt von 20 Proz. Silber bezeichnet (Bayer & Co.).

Caseïn-Natrium wird in wasserlöslicher Form erhalten, wenn frisch gefälltes, gut ausgewaschenes Caseïn mit so viel Natronlauge zusammengebracht wird, bis Phenolphtaleïnlösung gerötet wird. Durch Eindampfen dieser Lösung im Vakuum resultiert eine gelbbraune Masse, welche zerrieben ein weißliches, geruch- und geschmackloses, in kaltem Wasser aufquellendes, in heißem Wasser sich lösendes Pulver bildet, welches unter der Bezeichnung „Nutrose" als Nahrungsmittel empfohlen wird (Höchster Farbwerke). Die entsprechende Ammoniumverbindung wird als „Eucasin" als Nahrungsmittel in den Handel gebracht (Majert, Ebers).

Sanatogen ist ein Caseïnpräparat, in welchem das Caseïn durch Glycerinphosphorsäure und verdünnte Natronlauge in Lösung gebracht ist (Treupel, Vis); weißes, in dem Verhalten dem Caseïn-Natrium ähnliches Pulver von schwachem Geruch und Geschmack. Globon ist ein der Nutrose ähnliches Präparat. Das Kaseon oder Plasmon besteht aus Caseïn-Natrium (s. oben), welches durch Einwirkung von Caseïn auf Natriumbicarbonat dargestellt wird (Siebold); gelbliches, grießartiges Pulver. Sanose ist ein aus 8 Tln. Caseïn und 2 Tln. Albumose bestehendes weißes Pulver, welches beim Vermischen mit Wasser eine milchartige Flüssigkeit liefert (Schering). Eulactol soll ein aus Milch, Pflanzeneiweiß und Kohlehydraten bereitetes Nährpräparat sein. Nutricia-Eiweiß ist ein Gemisch von Caseïn und Natriumcitrat, Galactogen ein aus Caseïn bereitetes, leicht lösliches Präparat.

Caseïn-Silber (Argonin), nach Liebrecht durch Wechselwirkung von Caseïnnatrium und Silbernitrat, unter Zusatz von Alkohol, dargestellt, bildet ein weißes, in kaltem Wasser kaum, in heißem Wasser dagegen lösliches Pulver, welches als Antiseptikum zum äußerlichen Gebrauche empfohlen wird. Um dasselbe zu lösen, läßt man es zunächst mit Wasser so lange in

Berührung, bis es vollständig benetzt ist, und erwärmt die Mischung dann im Wasserbade. Auf diese Weise resultiert ein dickflüssiges, schwach grau gefärbtes Liquidum von neutraler oder schwach alkalischer Reaktion. Chlornatrium und Kaliumchromat rufen in der wässerigen Argoninlösung keine Fällung hervor; Schwefelammonium färbt dieselbe schwarz, ohne daß jedoch ein Niederschlag eintritt. Fügt man zu 2 ccm der wässerigen Argoninlösung (1 : 20) einen Tropfen Essigsäure von 30 Proz., so scheidet sich ein weißer, faseriger Niederschlag aus, der jedoch auf weiteren Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung geht.

Zur Bestimmung des Silbergehaltes (4,2 Proz.) verasche man 1 g Argonin in einem Porzellantiegel, löse den Rückstand in Salpetersäure und bestimme in der filtrierten, mit Wasser verdünnten Lösung das Silber durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Rhodanammoniumlösung (s. I. anorg. Tl., S. 1100).

Als Argonin-L bezeichnen die Höchster Farbwerke ein in kaltem Wasser lösliches Caseïn-Silber mit einem Silbergehalt von 10 Proz.

Protargol, Albumosesilber, *Argentum proteïnicum*, ist ein 8,3 Proz. Silber enthaltendes Silber-Eiweißpräparat, welches sich leicht in kaltem Wasser löst, wenn es damit zunächst angefeuchtet und dann unter Umrühren damit gemischt wird. In seinem Verhalten ist es dem Argonin ähnlich. Feines, gelbes oder gelbbraunes Pulver, welches die Biuretreaktion (s. S. 2067) liefert. Die wässerige Lösung des Protargols bläut Lackmuspapier schwach. Über die Darstellung des Protargols liegen nähere Angaben nicht vor. Es soll der Niederschlag, welchen die Eiweißstoffe mit Silbernitrat liefern, durch Behandeln mit Albumoselösung und wenig Alkali in lösliche Form übergeführt werden (Bayer & Co.).

Prüfung. Die wässerige Protargollösung (1 : 50) werde durch Chlornatriumlösung nicht sogleich getrübt. Beim Schütteln von 1 g Protargol mit 10 ccm Alkohol, nehme letzterer kein Silber auf; das Filtrat werde daher durch Salzsäure nicht getrübt. Der Silbergehalt des Protargols betrage wenigstens 8 Proz. (über die Bestimmung s. Argonin).

Protalbin-Silber, Largin, bildet ein weißgraues in Wasser 1 : 10 lösliches Pulver. Dasselbe soll die Silberverbindung eines pflanzlichen Eiweißstoffes sein (E. Merck). Silbergehalt 11,1 Proz.

Omoral ist ein in Wasser unlösliches, Nòvargan ein in Wasser lösliches Silber-Eiweißpräparat. Beide Präparate, deren Bereitungsweise unbekannt ist, enthalten 10 Proz. Ag.

Jod-Caseïn läßt sich mit einem Gehalt von 6 bis 7 Proz. Jod in einer ähnlichen Weise darstellen, wie das Jodalbumin (s. S. 2076). Das als Lactojod oder Perjodin bezeichnete Jod-Caseïn enthält 5 Proz. Jod.

Caseïn-Eisen, *Ferrum caseïnatum.* 1 Tl. frisch gefällten, gereinigten Caseïns (s. oben) wird mit 1 Tl. Calciumcarbonat und 100 Tln. Wasser digeriert, die entstandene Lösung von Caseïn-Calcium filtriert und mit einem geringen Überschuß von Ferrolactatlösung (1 Proz.) gefällt. Der Niederschlag ist hierauf zu sammeln, auszuwaschen und bei mäßiger Wärme zu trocknen, wobei die ursprünglich weiße Farbe in Rötlich übergeht. Geruch- und geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in verdünnter Sodalösung und in Ammoniak. Der Eisengehalt (Fe) beträgt 3,6 Proz. (Dawydow).

Bioson ist nach Beythien ein Gemisch aus 3 Tln. Kakao und 7 Tln. eines aufgeschlossenen, vielleicht aus Caseïn dargestellten, eisenhaltigen Eiweißpräparates. Dasselbe enthält 0,15 bis 0,34 Proz. Fe und 1 Proz. Lecithin.

Caseïn-Quecksilber, durch Fällung von Caseïnnatriumlösung mit Quecksilberchlorid und Alkohol darstellbar. Weißes, in Wasser unlösliches

Pulver. Auf Zusatz von wenig Ammoniak oder Natriumbicarbonat löst es sich in warmem Wasser zu einer Flüssigkeit, die durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium nicht gefällt wird (Höchster Farbwerke).

Galalith ist ein Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Caseïn, welches von den Gummiwarenfabriken Harburg-Wien als Ersatz für Horn, Elfenbein, Schildpatt usw. hergestellt wird. Dasselbe bildet ein hartes, elastisches Material, welches sich sägen, feilen, drechseln und polieren läßt. Gegen indifferente Flüssigkeiten zeigt der Galalith große Widerstandsfähigkeit, von verdünnten Säuren wird er dagegen etwas angegriffen und noch mehr von Alkalien. Spez. Gew. 1,30. Zur Darstellung des Galaliths wird das Caseïn aus Magermilch durch Säuren, Lab oder Metallsalze abgeschieden, der Niederschlag durch Druck und Wärme entwässert, bis er fest und durchscheinend geworden ist, und dann durch Einwirkung von Formaldehyd gehärtet.

b) **Pflanzencaseïn** (Legumin) findet sich als Reservenahrung in Gestalt von Alkalialbuminat in den Samen der Hülsenfrüchte und vieler anderer Pflanzen (Liebig, Ritthausen). Um es darzustellen, werden zerriebene, von den Schalen befreite Bohnen, Erbsen, Linsen, Lupinen oder Wicken mit Wasser, welches 0,1 Proz. Kalihydrat enthält, bei 4 bis 8° extrahiert, der Auszug wird durch Dekantieren geklärt und mit Essigsäure gefällt. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit 40- bis 50proz. Alkohol übergossen und die hierdurch brüchig gewordene Masse noch mit Alkohol und Äther gewaschen. Das Legumin bildet frisch gefällt ein flockiges Gerinnsel, welches zu einer amorphen, leicht zerreiblichen Masse eintrocknet. In kaltem und warmem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, leicht wird es dagegen von sehr verdünnter Ätzkalilösung und von nicht zu verdünnter Essigsäure gelöst. Die rohe, ursprüngliche Lösung des Legumins gerinnt nicht beim Kochen, sondern bildet ebenso wie die Milch nur an der Oberfläche eine Haut. Durch verdünnte Säuren und durch Lab wird sie koaguliert.

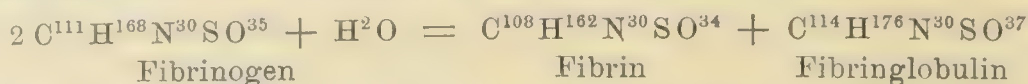
Dem Legumin sehr ähnlich ist das Conglutin, das Alkalialbuminat der süßen und der bitteren Mandeln, der Kerne des Steinobstes und der Lupinen (Ritthausen). Auch das Glutencaseïn, welches sich, gemengt mit anderen Proteïnstoffen, in den Samen der Getreidearten und den daraus dargestellten Mehlen findet, stimmt im wesentlichen in seinen Eigenschaften mit denen des Legumins überein (s. Pflanzenfibrin).

Mutase wird ein aus Leguminosenmehl dargestelltes, 58 Proz. Eiweiß enthaltendes, Energin ein aus Reis gewonnenes, die Proteïnstoffe desselben (92 Proz.) enthaltendes Präparat genannt (Weiler, Ter Meer).

3. **Fibrine,** werden als Blut-, Muskel- und Pflanzenfibrine unterschieden.

a) **Blutfibrin** (Blutfaserstoff) ist nur im unlöslichen Zustande näher bekannt. Es scheidet sich bei der freiwilligen Gerinnung von Lymphe, Transsudaten, sowie aus dem Blute (s. dort) aus, sobald letzteres den lebenden Organismus verläßt. In dem zirkulierenden Blut ist dasselbe als solches nicht enthalten, sondern es wird erst beim Austritt des Blutes aus dem lebenden Organismus gebildet, und zwar nach Al. Schmidt durch Einwirkung zweier, im lebenden Blut und in anderen tierischen Flüssigkeiten in Lösung enthaltener Eiweißstoffe, der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz, aufeinander. Diese Umwandlung der fibrinogenen Substanz in Fibrin durch die fibrinoplastische Substanz soll sich unter Mitwirkung eines besonderen Fermentes, des Fibrinfermentes oder des Thrombins, vollziehen, wenn das Blut aus dem lebenden Organismus aus-

tritt. Nach Hammarsten ist dagegen die Fibrinbildung nur auf eine Umwandlung des Fibrinogens unter dem Einflusse des Fibrinfermentes zurückzuführen, ein Vorgang, der eher Ähnlichkeit mit der Gerinnung der Eiweißstoffe durch Hitze, als mit einer hydrolytischen Spaltung zeigt. Letztere soll hierbei nach Schmiedeberg im Sinne folgender Gleichung:



$$2\,C^{111}H^{168}N^{30}SO^{35} + H^{2}O = C^{108}H^{162}N^{30}SO^{34} + C^{114}H^{176}N^{30}SO^{37}$$

Fibrinogen — Fibrin — Fibringlobulin

eintreten. Welche von diesen Anschauungen über die Bildungsweise des Fibrins die richtige ist, ist vorläufig unentschieden. Nach W. Heubner liegt zurzeit kein Grund vor, die Annahme von Schmiedeberg aufzugeben.

Die Abscheidung des Fibrins aus dem Blut wird verhindert, wenn man dasselbe direkt aus der Ader in eine konzentrierte Lösung von Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Chlornatrium oder in so viel Kaliumoxalatlösung fließen läßt, daß das Gemisch 0,1 Proz. Kaliumoxalat enthält, oder wenn man die Temperatur des Blutes rasch auf 0° erniedrigt. Beim ruhigen Stehen derartiger Lösungen bei 0° scheiden sich die Blutkörperchen allmählich als ein roter Absatz aus, während sich über ihnen eine klare, gelb gefärbte Flüssigkeit, das Blutplasma, befindet. Allmählich gesteht diese Flüssigkeit zu einer fast farblosen, durchsichtigen Gallerte, welche sich beim Auswaschen mit Wasser in eine faserige Fibrinmasse verwandelt. Die Plasmaflüssigkeit scheidet sofort Fibrin aus, sobald sie mit Wasser verdünnt, stark umgerührt oder gelinde erwärmt wird. Auch durch Zusammenbringen einer Auflösung der fibrinogenen und der fibrinoplastischen Substanz in Chlornatriumlösung soll Fibrin gebildet und als solches ausgeschieden werden.

Die Gerinnung des Blutes wird auch durch Blutegelextrakt verhindert (Haycraft); letzteres ist ein wässeriges, sterilisiertes Extrakt der durch Alkohol gehärteten, getrockneten und gepulverten Köpfe von *Sanguisuga offic.* Das Hirudin, der wirksame Bestandteil des Blutegelextraktes soll nach F. Franz eine den Peptonen sich nähernde Albumose sein.

Das Fibrinogen, die Grundsubstanz des Fibrins, kann aus dem Blutplasma (s. oben) durch Zusatz eines gleichen Volums gesättigter Kochsalzlösung ausgeschieden werden (s. S. 2093). Dasselbe bildet im feuchten Zustande weiße, zu einer zähen, elastischen Masse zusammenballende Flocken, welche sich in verdünnter Kochsalzlösung auflösen. Eine kochsalzarme, sehr schwach alkalische Fibrinogenlösung koaguliert bei 56°, bei derselben Temperatur, bei der das Blutplasma selbst koaguliert (Hammarsten).

Die Darstellung des Fibrins geschieht gewöhnlich derartig, daß man frisch aus der Ader geflossenes Blut mit einem Quirl oder Stabe tüchtig umrührt und alsdann das in langen Fasern sich ausscheidende Fibrin durch anhaltendes Auswaschen mit Wasser von Blutkörperchen befreit. Das Blut verschiedener Tierarten liefert hierbei Fibrine, die in ihren Löslichkeitsverhältnissen etwas voneinander abweichen. Das frisch dargestellte, noch feuchte Fibrin bildet eine weiße, undurchsichtige, faserige, elastisch zähe Masse, die beim Trocknen eine harte, spröde, durchscheinende Beschaffenheit annimmt. In Wasser, Alkohol, verdünnter Salzsäure und verdünnter Kochsalzlösung ist es unlöslich, jedoch quillt es in letzteren beiden Lösungsmitteln allmählich zu einer schleimigen, gallertartigen Masse auf. Bei 40° wirken Chlornatriumlösung und andere Neutralsalzlösungen allmählich lösend auf das Fibrin ein. Von verdünnten Ätzalkalien wird das Fibrin, besonders bei gelindem Erwärmen, unter Bildung eines Alkalialbuminats allmählich gelöst. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung wieder abgeschieden. Duch Aufbewahrung in Alkohol oder durch Erhitzen auf 75° erleidet das frisch dargestellte Fibrin

eine Veränderung: Denaturierung, Koagulation. Derartig verändertes Fibrin wird von Pepsin-Salzsäure langsamer verdaut, als frisches.

b) **Muskelfibrin** (Myosin) bildet den Hauptbestandteil des in den Sarcolemmaschläuchen der Muskelfasern eingeschlossenen Muskelplasmas. Im lebenden, ruhenden Muskel ist es im flüssigen, gelösten Zustande enthalten, es gerinnt jedoch vorübergehend bei jeder Muskelkontraktion, vollständig, unter Eintritt der sogenannten Totenstarre, bald nach dem Tode (Kühne). Das Muskelfibrin wird gewonnen durch Auspressen frischer, gefrorener Muskeln, oder durch tropfenweises Einfallenlassen des aus den Muskeln ausgepreßten Plasmas in destilliertes Wasser, wobei sofort Koagulation stattfindet. Auch durch Ausziehen der Muskeln mit Salmiaklösung von 10 Proz. und Eingießen dieser Lösung in viel Wasser kann das Muskelfibrin gewonnen werden. Das Myosin bildet eine fein- oder grobflockige, zähe, weiße Masse oder eine weiße, geruch- und geschmacklose zusammenklebende Gallerte. Es ist unlöslich in Wasser und in einer mehr als 10 Proz. enthaltenden Kochsalzlösung. Kochsalzlösung von 5 bis 10 Proz. löst es leicht auf zu einer Flüssigkeit, die für sich nicht gerinnt, aus der jedoch durch Zusatz von Wasser, von verdünnten Säuren, von gepulvertem Kochsalz, sowie beim Erwärmen (gegen 56°) Myosin wieder abgeschieden wird. In sehr verdünnter Salzsäure löst es sich leichter als alle anderen Eiweißstoffe zu Acidalbumin; durch Natriumcarbonat wird es aus dieser Lösung unverändert wieder abgeschieden. Bei längerer Berührung mit Salzsäure wird es in Syntonin verwandelt. Von verdünnten Ätzalkalien wird es als Alkalialbuminat gelöst.

Nach v. Fürth besteht das Muskelfibrin zu 20 Proz. aus Myosin oder Muskulin und zu 80 Proz. aus Myogen oder Myosinogen; letzteres wird nach dem Ausfällen, namentlich durch Alkohol, nicht so rasch unlöslich wie das Myosin. Das Muskulin der Säugetiere koaguliert bei 42 bis 48°, das Myogen erst bei 55 bis 65°.

Nach Halliburton soll in den Muskeln auch eine enzymartige, mit dem Fibrinferment verwandte Substanz, das Myosinferment, vorkommen.

Syntonin (Parapepton, Acidalbumin) bildet sich beim Auflösen des Muskelfibrins in sehr verdünnter Salzsäure, sowie beim Lösen aller anderen, nicht koagulierten Eiweißstoffe in konzentrierter Salzsäure. Es wird erhalten durch Fällen einer filtrierten Lösung von reinem Fibrin oder Eiweiß in rauchender Salzsäure mit Wasser, Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages in reinem Wasser und vorsichtiges Ausfällen der Lösung mit Natriumcarbonat. Das Syntonin oder Acidalbumin bildet frisch gefällt einen gallertartigen Niederschlag, welcher unlöslich in reinem Wasser und in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure (schon bei 0,1 Proz. HCl), verdünnten Lösungen von Ätzalkalien und Alkalicarbonaten ist. Das längere Zeit unter Wasser aufbewahrte Syntonin löst sich nicht mehr in verdünnter Salzsäure. Die sauren Lösungen koagulieren nicht beim Kochen, in der Kälte werden dieselben jedoch durch Kochsalz, Salmiak, Bittersalz, Glaubersalz und andere Salze gefällt.

c) **Pflanzenfibrin** (Glutenfibrin) ist im geronnenen Zustande in den Samen der Getreidearten enthalten. Knetet man steifen Weizenmehlteig, welcher in ein leinenes Tuch eingebunden ist, so lange unter Wasser aus, bis das Wasser durch ausgewaschenes Stärkemehl nicht mehr milchig getrübt wird, so bleibt eine gelblichgraue, klebende, elastische, fadenziehende Masse, der Kleber (Gluten), zurück. Behandelt man 100 g dieses Klebers mit einer Lösung von 4 g Ätzkali in 4 Liter Wasser, versetzt die nach mehrtägigem Stehen klar abgegossene Flüssigkeit mit Essigsäure in geringem Überschuß und zieht den wieder ausgeschiedenen, gereinigten Kleber hierauf

ohne Anwendung von Wärme nacheinander mit Alkohol von 60 Proz., von 80 Proz. und schließlich mit absolutem Alkohol aus, so bleibt Glutencaseïn oder Glutenin (s. S. 2087) ungelöst, während Glutenfibrin und andere Stoffe in Lösung gehen. Um aus den vereinigten alkoholischen Flüssigkeiten das Glutenfibrin zu gewinnen, destilliert man die Hälfte davon ab und befreit das beim Erkalten abgeschiedene rohe Präparat durch Auswaschen mit absolutem Alkohol und darauf mit Äther von Pflanzenleim (Gliadin) und dem diesem sehr ähnlichen, nach Kutscher damit identischen Mucedin[1]). Das Glutenfibrin wird schließlich durch Lösen in heißem Alkohol von 60 bis 70 Proz. gereinigt. Hieraus scheidet es sich beim Erkalten als eine zähe, braungelbe, nach dem Trocknen hornartige Masse ab, welche unlöslich in Wasser, löslich in kaltem und heißem Alkohol von 88 bis 90 Proz., verdünnten Säuren und Ätzalkalien ist. In Ammoniakflüssigkeit quillt es zu einer Gallerte auf. In kochendem Wasser wird es koaguliert; es verliert dadurch seine Löslichkeit in Alkohol, verdünnten Säuren und Ätzalkalien. Beim Keimen der Samen geht das Pflanzenfibrin in Diastase über (Ritthausen).

Zur Gewinnung des Gliadins dienen die Mutterlaugen und die alkoholischen Waschflüssigkeiten von der Darstellung des Glutenfibrins (s. oben). Dieselben werden bei mäßiger Wärme verdunstet, der Rückstand wird in Kalilauge von 0,1 Proz. gelöst und die filtrierte Lösung mit Essigsäure angesäuert. Das Gliadin bildet eine zähe, schleimige Masse, die unter starkem Alkohol aufbewahrt allmählich fest wird. In kaltem Wasser quillt das Gliadin auf und löst sich allmählich in geringer Menge. In erwärmtem Alkohol von 60 bis 70 Proz., in verdünnter Kalilauge und in verdünnter Salzsäure ist es leicht löslich. Bei der Hydrolyse liefert es kein Lysin, dagegen wird bei partieller Hydrolyse ein Polypeptid, die Leucyl-Glutaminsäure: $C^5H^{10}(NH^2)CO.NH.C^3H^5(CO.OH)^2$, gebildet.

Direkt aus dem Weizenkleber wird das Gliadin nach Ritthausen erhalten, wenn derselbe im zerkleinerten Zustande zunächst bei gewöhnlicher Temperatur mit Alkohol extrahiert und das Ungelöste dann in Kalilauge von 0,1 Proz. gelöst wird. Die filtrierte Lösung wird hierauf mit Essigsäure angesäuert und das Ausgeschiedene dann bei 30⁰ in Alkohol von 70 Proz. gelöst. Aus letzterer Lösung scheidet sich dann beim Erkalten das Gliadin ab.

Ein aus Weizenkleber hergestelltes, dextrinierte Kohlehydrate enthaltendes Eiweißpräparat scheint das „Roborat" zu sein, welches als weißliches, sehr feines Pulver in den Handel kommt.

Als Jodglidin wird ein aus Pflanzeneiweiß hergestelltes, 10 Proz. Jod enthaltendes Präparat bezeichnet. Argyrol oder Silber-Vitellin ist ein aus Gliadin bereitetes, 30 Proz. Ag enthaltendes, dunkelbraun gefärbtes Silberpräparat.

Zeïn ist ein in den Maiskörnern enthaltener Eiweißstoff. Zu dessen Darstellung wird Maismehl heiß mit Alkohol von 75 Proz. ausgezogen, der abgesogene Auszug auf die Hälfte eingeengt und in einer flachen Schale erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich das Rohzeïn als eine gelbe, klebrige und zähe Masse aus. Zur Reinigung wird dasselbe mit Wasser durchgeknetet, dann in sehr verdünntem Alkali gelöst und aus dieser Lösung durch CO^2

[1]) Nach Koenig und Rintelen enthält der Weizenkleber, im Einklang mit den Angaben von Ritthausen, drei in Alkohol von 60 bis 70 Proz. lösliche Eiweißstoffe, von denen das Glutenfibrin jedoch auch in Alkohol von 88 bis 90 Proz., das Mucedin auch in Alkohol von 30 bis 40 Proz. löslich ist, wogegen das Gliadin sich in Alkohol jener Konzentrationen nicht löst.

oder eine andere verdünnte Säure ausgefällt. Der hierbei erhaltene Niederschlag wird schließlich noch mit kaltem absolutem Alkohol und mit Äther ausgewaschen. Das gereinigte, gut entfettete Zeïn ist nicht mehr zähe und klebrig, sondern läßt sich pulverisieren. Das Zeïn ist in Wasser unlöslich, löslich dagegen in Alkohol von 75 bis 90 Proz. und in verdünnten Alkalien. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Zeïn zunächst albumose- und peptonartige Stoffe; bei der weiteren Hydrolyse entstehen Amidosäuren (siehe S. 2065), jedoch kein Lysin.

Ob der als Maisin bezeichnete Eiweißstoff der Maiskörner von dem Zeïn wirklich verschieden ist, ist noch zweifelhaft.

Behufs quantitativer Bestimmung der Eiweißstoffe in Pflanzenstoffen (Nahrungsmitteln, Futtermitteln) begnügt man sich meist damit, den Stickstoffgehalt derselben (aus 1 bis 2 g) nach der Methode von Will und Varrentrapp (s. S. 13) oder nach Kjeldahl (s. S. 14) zu ermitteln und daraus, unter der Annahme, daß die Eiweißstoffe im Mittel 16 Proz. Stickstoff enthalten, den Gehalt an Eiweiß durch Multiplikation mit 6,25 zu berechnen (G). Genauer gestalten sich die betreffenden Resultate, wenn man zuvor die Ammoniaksalze, Amidosäuren, Alkaloide usw., welche die Pflanzenstoffe enthalten, entfernt. Zu diesem Zwecke kocht man nach Stutzer eine abgewogene Menge des zerkleinerten Untersuchungsobjektes (1 bis 2 g) mit Wasser, fügt breiförmiges, alkalifreies Kupferhydroxyd zu (0,3 bis 0,4 g), filtriert, behandelt den Niederschlag mit absolutem Alkohol, trocknet ihn, bestimmt darin den Stickstoff (s. oben) und multipliziert die gefundenen Werte mit 6,25 (E). Da einige Alkaloide bei Gegenwart von Gerbsäure durch Kupferhydroxyd mitgefällt werden, so müssen derartige Stoffe vor dem Zusatz desselben zuvor durch Auskochen mit einem Gemisch von 99 ccm absoluten Alkohols und 1 ccm Essigsäure entfernt werden.

Enthalten die zu untersuchenden Materialien beträchtliche Mengen von Alkaliphosphat, so ist der Abkochung mit Wasser, vor dem Zusatz des Kupferhydroxyds, etwas Alaunlösung zuzufügen.

Die Menge des Eiweißstickstoffes bzw. das Eiweiß ergibt sich nach E, die des Stickstoffes der Nichteiweißstoffe als G—E (G = Gesamtstickstoff).

II. Globuline.

Wie bereits erwähnt, bezeichnet man als Globuline solche Eiweißstoffe, welche unlöslich in Wasser, aber löslich in verdünnter Kochsalzlösung sind. Nach ihrem Verhalten zu Kochsalzlösung lassen sie sich in zwei Gruppen einteilen, nämlich solche, die in Kochsalzlösung jeder Konzentration löslich sind: das Globulin der Kristallinse und die Vitelline, und solche, die aus ihren neutralen Lösungen durch festes Chlornatrium gefällt werden: das Fibrinogen, das Myosin (s. oben), die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz. Die Abgrenzung der Globuline von den Nucleoalbuminen (s. S. 2084) ist keine scharfe; Vitellin, Ichthulin usw. werden daher häufig auch den Nucleoalbuminen zugezählt. Bei starker Verdünnung mit Wasser, sowie beim Erwärmen werden alle Globuline aus ihren Lösungen abgeschieden. Das gleiche geschieht durch Sättigung bei 30° mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat, sowie durch Zusatz von Alkohol. Durch Einwirkung von verdünnten Säuren gehen die Globuline in Acidalbumin, von Ätzalkalien in Alkalialbuminate über.

a) **Vitellin** (Dotterstoff) ist ein wesentlicher Bestandteil der Dottermasse der Vogeleier und der Eier vieler anderer Tierspezies. Einzelne Dottermassen enthalten es in Gestalt von charakteristischen, tafelförmigen Kristallen,

den sogenannten Dotterplättchen. Zur Darstellung desselben schüttelt man Eidotter so lange mit Äther, bis dieser nicht mehr gefärbt wird, löst alsdann den Rückstand in Kochsalzlösung von 10 Proz., filtriert und fällt das Vitellin durch starke Verdünnung mit Wasser. Es bildet eine farblose, amorphe Masse, welche unlöslich in Wasser, löslich in Kochsalzlösung, in verdünnten Säuren und Ätzalkalien ist (Hoppe-Seyler, Weyl).

Über das Luteïn, den gelben Farbstoff des Eidotters, s. S. 1091 u. 2061.

Odda ist ein aus entfetteter Milch, Eidotter, Kakaobutter, Mehl, Zucker und Molken bereitetes Kindernährmittel, welches 5,4 Proz. Wasser, 14,5 Proz. Eiweiß, 6,5 Proz. Fett, 0,4 Proz. Lecithin, 71,5 Proz. Kohlehydrate, 2,1 Proz. Asche und 1,1 Proz. Phosphorsäure enthält (v. Mehring).

Biocithin soll 12 Proz. Nucleovitellin, 35 Proz. Caseïn, 28 Proz. Milchzucker, 6 Proz. Fett, 10 Proz. Lecithin, 2 Proz. Salze und 7 Proz. Wasser enthalten.

Als Ichthulin und Ichthidin werden Vitelline bezeichnet, die sich in den Karpfeneiern vorfinden (Kossel, Walter).

Das sogenannte Aleuron oder die Proteïnkörner, welche sich in den ruhenden Samen und auch in anderen Pflanzenorganen, die ruhende Reservenährstoffe enthalten, finden, scheinen zu dem Vitellin in Beziehung zu stehen. Ähnliches gilt auch von den Kristalloiden oder dem kristallisierten Eiweiß, welches in jenen Proteïnkörnern eingebettet ist. Kristallisiertes Eiweiß, Edestin, ist in den Kürbissamen, den Sonnenblumen-, Lein-, Hanf- und Ricinussamen, in den Kokosnüssen, sowie in beträchtlicher Menge besonders in der Paranuß (*Bertholletia excelsa*) enthalten.

Ob die als **„Edestine“** bezeichneten Globuline sämtlich identisch sind, ist unentschieden, jedenfalls sind dieselben in ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften einander sehr ähnlich. Bei den naturellen Kristalloiden scheint es sich meist um die Calcium- oder Magnesiumverbindungen der betreffenden Eiweißstoffe zu handeln.

Zur Darstellung der Edestine werden die zerriebenen durch Äther entfetteten Samen mit Kochsalzlösung von 10 Proz. kalt extrahiert, die erzielte Lösung wird dann filtriert, mit Wasser stark verdünnt und mit CO^2 gesättigt. Nach Osborne resultieren hierbei nur die Hydrochloride der Edestine, welche, in wenig Wasser suspendiert, erst bei der Neutralisation mit verdünnter Kalilauge (Phenolphtaleïn als Indikator) die eigentlichen Edestine liefern. Dieselben sind in Wasser unlöslich, jedoch werden sie leicht von $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure und Kochsalzlösung von 10 Proz. gelöst. Letztere Lösung koaguliert erst bei 99°. Bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure liefern die Edestine ähnliche Verbindungen, wie die sonstigen Eiweißstoffe tierischen und pflanzlichen Ursprungs (s. S. 2065).

Zu den Edestinen scheint auch das Avenin des Hafers, das Hordeïn der Gerste, sowie das Phaseolin und Phaselin der Bohnen in Beziehung zu stehen.

b) **Fibrinoplastische Substanz** (Paraglobulin, Plasmin, Serumglobulin, Serumcaseïn) findet sich besonders in den roten Blutkörperchen, von wo aus sie in das Blutplasma diffundiert. Dieselbe kommt ferner vor im eiweißhaltigen Harn (s. S. 2081), im Chylus, in der Lymphe, im Eiter, in Trans- und Exsudaten usw. Auch in der Milch soll sie in sehr geringer Menge enthalten sein (Sebelien). Sie wird gewonnen durch Einleiten von CO^2 in das mit dem 10 fachen Volum Wasser verdünnte Blutserum oder durch Neutralisieren oder schwaches Ansäuern desselben mit Essigsäure und darauf folgendes Verdünnen mit der 10- bis 20fachen Menge Wasser. Das Paraglobulin scheidet sich als eine weiße, feinflockige, amorphe Masse aus, welche

unlöslich in Wasser, leichter löslich in verdünnter Salzsäure, in verdünnten Ätzalkalien, sowie in Kochsalzlösung von 1 bis 10 Proz. ist. Aus letzterer Lösung wird es durch Zusatz von Alkohol, von überschüssigem Kochsalz, von Magnesiumsulfat, von Ammoniumsulfat, sowie durch Erwärmen (bei 70 bis 75°) gefällt. Aus seiner alkalischen Lösung wird es durch Kohlensäure, sowie durch Essigsäure und durch Mineralsäuren abgeschieden, durch einen geringen Überschuß letzterer Fällungsmittel jedoch wieder gelöst (Kühne, Al. Schmidt, Panum, Weyl u. a.).

Mit Fibrinogenglobulin bezeichnet Hammarsten ein bereits bei 64° koagulierendes, der fibrinoplastischen Substanz sehr ähnliches Globulin, welches neben Fibrinogen usw. im Blute enthalten ist.

c) **Fibrinogene Substanz** (Fibrinogen) ist neben Paraglobulin im Blutplasma, im Chylus, in der Lymphe, in frischen Transsudaten usw. enthalten. Ohne Paraglobulin kommt das Fibrinogen vor in der Pericardial-, Pleura- und Hydroceleflüssigkeit. Es scheidet sich als ein klebriger Niederschlag aus, wenn man das Blutserum nach Abscheidung des Paraglobulins noch weiter mit Wasser verdünnt und von neuem Kohlensäure einleitet oder wenig verdünnte Essigsäure zufügt. In seinen Eigenschaften ist es dem Paraglobulin sehr ähnlich, von dem es sich nur durch seine klebrige Beschaffenheit und die schwierigere Fällbarkeit durch Kohlensäure unterscheidet (Al. Schmidt, Kühne, Hammarsten, Lilienfeld u. a.).

Ob die fibrinoplastische und die fibrinogene Substanz einheitliche Globuline sind, ist zweifelhaft.

d) **Kristallin.** Das in der Kristallinse des Auges enthaltene Globulin ist der fibrinoplastischen und fibrinogenen Substanz sehr ähnlich, dasselbe wird jedoch durch Chlornatrium im Überschuß nicht gefällt. Das Kristallin setzt sich nach Mörner aus zwei verschiedenen Globulinen, dem α- und β-Kristallin, zusammen, die sich etwas in der Zusammensetzung und in der Koagulationstemperatur voneinander unterscheiden.

e) Als **Thyreoglobulin** wird das jodhaltige Globulin der Schilddrüse bezeichnet. Die aus der Schilddrüse und den Kröpfen verschiedener Tiere und des Menschen erhaltenen Thyreoglobuline sind in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung einander sehr ähnlich, jedoch ist der Jodgehalt ein sehr verschiedener. Auch bei Präparaten, die von verschiedenen Individuen derselben Spezies herrühren, zeigen sich Unterschiede im Jodgehalt. Das trockene Thyreoglobulin aus der Schilddrüse des Schafes enthält 0,39 Proz., des Ochsen 0,864 Proz., des Schweines 0,46 Proz., des Menschen 0,34 Proz. Jod. Junge Tiere enthalten kein Jod in der Schilddrüse. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Thyreoglobulin, neben Tyrosin und anderen Verbindungen, Thyrojodin.

Thyrojodin, ein Spaltungsprodukt des Thyreoglobulins, scheint der wirksame Bestandteil der Schilddrüse des Schafes (*Glandula thyreoïdea*) und anderer Tiere, sowie der daraus dargestellten Präparate zu sein. Zur Darstellung desselben kocht man zerkleinerte Schilddrüsen mit Schwefelsäure von 10 Proz. bis zur Lösung, sammelt den nach dem Erkalten der heiß filtrierten Flüssigkeit ausgeschiedenen braunen Niederschlag und kocht ihn wiederholt mit Alkohol von 85 Proz. aus. Aus dem Verdunstungsrückstande dieser alkoholischen Auszüge entfernt man das Fett durch Petroleumäther, löst das Ungelöste in Natronlauge von 1 Proz. und scheidet das Thyrojodin aus dieser Lösung mit verdünnter Schwefelsäure ab. Durch Wiederholung letzterer Operationen läßt sich das Thyrojodin noch weiter reinigen. Das Thyrojodin bildet ein braunes, amorphes, stark jodhaltiges (bis zu 9 Proz.)

Pulver, welches fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol ist. Von verdünnten Ätzalkalien wird es leicht gelöst. Es liefert keine Eiweißreaktionen (E. Baumann).

Das Thyrojodin findet, vermischt mit Milchzucker, arzneiliche Verwendung; das Thyrojodin-Bayer soll in 1 g die wirksame Substanz von 1 g Schilddrüse bzw. 0,3 mg Jod enthalten.

Nach S. Fränkel enthält die Schilddrüse außer Thyrojodin noch Thyreoantitoxin, einen kristallisierbaren, jodfreien Stoff. Das sogenannte Thyraden soll beide Stoffe enthalten.

Als Thyreoidin wird ein Schilddrüsenpräparat bezeichnet, welches durch 24 stündige Extraktion der zerkleinerten Schilddrüse des Schafes mit der zweifachen Menge Glycerin und Fällen des Auszuges mit Alkohol gewonnen wird (Vermehren). Die hierdurch ausgeschiedene Masse wird gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, mit Milchzucker verrieben und bei etwa 30° getrocknet.

Nach Notkin sind in der Schilddrüse zwei physiologisch wirksame Eiweißkörper enthalten, das giftige Thyreoproteïd und das fermentartige (enzymatische) Thyreoidin. Letzteres wird als ein in Wasser lösliches Produkt von E. Merck als *Thyreoidinum depuratum* in den Handel gebracht. Zur Darstellung dieses Präparates sollen die zerkleinerten Schilddrüsen zunächst längere Zeit mit Äther-Alkohol, zur Unlöslichmachung des Thyreoproteïds, behandelt, dann ausgepreßt und hierauf mit stark verdünnter Alkalilösung extrahiert werden. Aus dem Filtrat soll dann das Thyreoidin durch Zusatz von Säure und Äther-Alkohol gefällt werden. *Thyreoidinum siccatum* besteht aus dem Pulver der bei mäßiger Wärme getrockneten und entfetteten Schilddrüse des Schafes.

Ob die verschiedenen anderen tierischen Organe, welche jetzt als solche im gepulverten Zustande oder in Gestalt von Extrakten arzneiliche Verwendung finden sollen, ebenfalls physiologisch wirksame Eiweißstoffe enthalten, ist nicht bekannt. Zu diesen isopathischen Präparaten zählt das Cardin, das Extrakt des Herzfleisches des Rindes; das Sequardin, das Spermin (s. S. 1775) enthaltende Extrakt aus Stierhoden; das getrocknete Kalbsgehirn, *Cerebrum exsiccatum;* die getrockneten Nebennieren, *Glandulae suprarenales;* der getrocknete Hirnanhang des Rindes, *Hypophysis cerebri*; das getrocknete Ovarium von Kühen, *Ovarium siccatum;* die getrocknete Vorsteherdrüse des Stieres, *Prostata siccata;* die getrockneten Schaf- und Schweinsnieren, *Renes siccati*; die getrocknete Thymusdrüse des Kalbes oder des Schafes, *Thymus siccatus*, usw.

Zu den Globulinen werden ferner gezählt das Eierglobulin, welches nach Hammarsten und Dillner im Eiereiweiß enthalten ist, das Thyreoglobulin der Schilddrüse (s. S. 2093) und das Milchglobulin, welches nach Sebelien in Spuren in der Milch vorkommt.

III. Proteïde.

Als Proteïde sollen im nachstehenden mehrere in Wasser und Kochsalzlösung unlösliche Substanzen zusammengefaßt werden, welche in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten den Eiweißstoffen sehr nahe stehen. Bei der Behandlung mit konzentrierten Säuren oder mit Ätzalkalien gehen sie langsam in Acidalbumine bzw. Alkalialbuminate über, gleichzeitig entstehen hierbei nichteiweißartige Stoffe, wie Farbstoffe, Kohlehydrate, Xanthinbasen usw. Gegen Salpetersäure, Millonsches Reagens, sowie gegen zersetzende Agenzien verhalten sie sich im wesentlichen wie die

Eiweißstoffe. Zu den Proteïden zählen die Hämoglobine (siehe Blut), die tierischen Schleimstoffe, die Nucleoproteïde usw.

Die **tierischen Schleimstoffe** oder **echten Mucine**, welche zu den Glycoproteïden zählen, finden sich in stark gequollenem Zustande im Tierorganismus in großer Verbreitung. Sie kommen vor in vielen Sekreten, wie im Speichel, in der Galle, im Harn, in den Fäces usw., sowie auf den Schleimhäuten der Atmungsorgane und des Darmkanals, in den Drüsen, in der Kittsubstanz des Bindegewebes usw. Aus allen diesen Sekreten lassen sich die Mucine durch Alkohol oder Essigsäurezusatz abscheiden. Am reinsten läßt sich das Mucin der Weinbergsschnecke darstellen, indem man die mit Sand zerriebenen Tiere mit viel Wasser auskocht und die kolierte Flüssigkeit mit viel Essigsäure versetzt (Eichwald). Die Mucine bilden weiße, undurchsichtige, flockige Massen oder durchscheinende, spröde, hornartige Substanzen von schwach saurer Reaktion. In Wasser sind sie unlöslich, sie quellen jedoch außerordentlich stark auf zu einer opalisierenden Flüssigkeit, besonders bei Gegenwart von etwas Chlornatrium oder anderen Alkalisalzen. Durch Zusatz von viel Wasser, von Alkohol, von Essigsäure und von sehr verdünnten Mineralsäuren werden die Schleimstoffe aus jenen Flüssigkeiten gefällt. In konzentrierten Mineralsäuren, ätzenden Alkalien und alkalischen Erden sind sie löslich. Die neutralen oder schwach alkalischen, mucinhaltigen Flüssigkeiten koagulieren beim Kochen nicht; sie zeigen schleimige, fadenziehende Beschaffenheit und werden durch Gerbsäure, Kupfer-, Quecksilber- und Silbersalze, sowie durch neutrales Bleiacetat kaum gefällt, wohl aber durch Bleiessig niedergeschlagen. Durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren werden die Mucine in Acidalbumin und ein auf Fehlingsche Kupferlösung reduzierend wirkendes Kohlehydrat zerlegt. Der Verlauf dieser Zersetzung, sowie die Menge und die Art des dabei gebildeten Kohlehydrates scheinen bei den Mucinen verschiedenen Ursprungs verschieden zu sein. Aus Sputum-Mucin und Submaxillaris-Mucin isolierte Fr. Müller große Mengen von Glycosamin (s. S. 968): Glycoproteïde —. Über die Unterschiede des Harnmucins vom Serumalbumin des Harns s. S. 891.

Einige Mucine sollen nach Landwehr durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure bei mäßiger Wärme in Eiweißstoffe und tierisches Gummi (?), eine Fehlingsche Kupferlösung reduzierende, dem Gummi arabicum ähnliche Substanz übergeführt werden. Das tierische Gummi bildet nach Landwehr auch einen normalen Bestandteil des Harns (?), aus dem es durch ein mehrfaches Volum Alkohol abgeschieden werden soll. Nach Folin ist das tierische Gummi kein Kohlehydrat, sondern eine Mucinalbumose.

Über das Pseudomucin s. S. 2082. Ob das Mucin der Yamwurzel (*Dioscorea japonica*) zu den echten Mucinen oder den Pseudomucinen in Beziehung steht, ist zweifelhaft.

Mucoide nennt Hammarsten Schleimstoffe der Sehnen, des Glaskörpers des Auges, des Eiereiweißes, die in ihren Eigenschaften keine Verschiedenheiten von den echten Mucinen zeigen.

Als **Nucleoproteïde** bezeichnet man phosphorhaltige Eiweißstoffe, welche sich in den Kernen der Eiterzellen, in den Blutkörperchen von Schlangen und Vögeln, sowie in der Bierhefe finden. Auch im Dotter des Hühnereies, in den Mohn-, Raps-, Erdnuß-, Palmkern-, Baumwollensamenkuchen, in der Leber, den Muskeln, der Milz, dem leukämischen Blute usw. kommen Nucleoproteïde vor. Die Nucleoproteïde verschiedenen Ursprungs sind einander ähnlich, jedoch nicht identisch. Die Nucleoproteïde sind in Wasser, Alkohol,

Äther und verdünnten Mineralsäuren unlöslich. Die Nucleoproteïde sind schwache Säuren, deren Alkaliverbindungen in Wasser löslich sind, jedoch beim Kochen gerinnen. Essigsäure scheidet aus diesen Alkaliverbindungen das Nucleoproteïd wieder ab, dasselbe löst sich aber mehr oder minder schwer in einem Überschuß der Essigsäure (Unterschied von Nucleoalbumin und Mucin). Die Nucleoproteïde, welche von Miescher, Hammarsten und besonders von Kossel und seinen Schülern eingehend untersucht sind, sind Verbindungen von Eiweiß und Nucleïnsäuren. Sowohl das Eiweiß, als auch die Art der Nucleïnsäure und endlich auch die Bindungsweise derselben ist bei den verschiedenen Nucleoproteïden verschieden. Bei der hydrolytischen Spaltung liefern die Nucleoproteïde zunächst Eiweiß (Histon) und Nucleïn, von denen letzteres dann weiter in Eiweiß und Nucleïnsäure zerfällt. Als weitere Spaltungsprodukte liefern die Nucleïnsäuren schließlich Xanthinbasen: Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin usw., Kohlehydrate und Phosphorsäure.

Histone sind Eiweißstoffe von basischem Charakter, die bei der Spaltung der Nucleoproteïde entstehen. Nach Kossel sind die Histone Zwischenglieder zwischen den Protaminen (s. unten) und den eigentlichen Eiweißstoffen. Die Histone sind schwefelhaltig. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie große Mengen von Arginin und Lysin. Es zählen hierzu das Nucleohiston aus den Leukocyten der Thymusdrüse, das Histon aus Gänseblut, das Globin aus Hämoglobin und die Histone aus dem Sperma von Fischen: Scombron, Salmon, Arbacin usw. Die Histone werden durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak gefällt. In verdünnten Säuren sind sie leicht löslich; Salpetersäure ruft jedoch einen Niederschlag hervor, der sich in der Wärme auflöst, um beim Erkalten wieder aufzutreten. In salzfreier Lösung werden die Histone beim Kochen nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von Salzen. Die allgemeinen Alkaloidreagenzien (s. S. 1555) fällen die Histone schon in neutraler Lösung. Eiweißlösungen werden durch die Histone gefällt (I. Bang).

Die **echten Nucleïne** (Nucleïne), welche besonders bei der Verdauung der Nucleoproteïde mit Pepsin entstehen, sind phosphorhaltige, amorphe, farblose, in Wasser und verdünnten Mineralsäuren unlösliche Stoffe von saurem Charakter. Von verdünnten Ätzalkalien werden einige leichter, andere schwerer gelöst. Die Nucleïne zeigen eine große Affinität zu vielen Farbstoffen. Sie geben die Biuretreaktion (s. S. 2067) und die Millonsche Reaktion (s. S. 2066). In alkalischer Lösung werden die Nucleïne in Eiweiß und Nucleïnsäuren zerlegt; ersteres kann durch Essigsäure dann gefällt werden, während letztere hierbei in Lösung bleiben.

Nucleïnsäuren, welche sich als Bestandteile junger, entwickelungsfähiger Zellen des Tier- und Pflanzenreiches sehr verbreitet finden, bilden phosphorhaltige, jedoch schwefelfreie, weiße, amorphe Massen von stark saurer Reaktion. In ammoniakalischem oder alkalihaltigem Wasser sind sie leicht löslich, wogegen sie von Wasser allein in der Kälte nur wenig, reichlicher beim Erwärmen gelöst werden. Aus den alkalischen Lösungen werden sie nicht durch überschüssige Essigsäure, wohl aber durch einen geringen Überschuß von Salzsäure, besonders bei Gegenwart von Alkohol gefällt. In saurer Lösung geben die Nucleïnsäuren mit Eiweißstoffen Niederschläge. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefern sie Phosphorsäure, Pentosen bzw. deren Zersetzungsprodukte, Xanthinbasen (Xanthin, Hypoxanthin, Guanin, Adenin), Pyrimidinderivate (Cytosin, Uracil, Thymin) und Histidin. Die Natur dieser basischen Spaltungsprodukte ist verschieden, je nach dem

Ursprung der betreffenden Nucleïnsäuren bzw. der Nucleïne oder Nucleoproteïde.

Die Nucleïnsäuren verschiedenen Ursprungs zeigen verschiedene Zusammensetzung und auch etwas verschiedene Eigenschaften. Die Hefenucleïnsäure, welche durch Extrahieren von abgepreßter Hefe mit alkalihaltigem Wasser und Fällen der filtrierten Auszüge mit Salzsäure und Alkohol erhalten wird, kann nach Schwickerath von schleimigen Beimengungen dadurch befreit werden, daß man dieselbe in verdünnter neutraler oder schwach alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat vorsichtig versetzt und aus der filtrierten Flüssigkeit dann die Nucleïnsäure von neuem mit Alkohol und Salzsäure ausfällt. Die so erhaltene Nucleïnsäure ist eine weiße, amorphe Masse, die mit Metalloxyden Salze bildet, von denen das Eisen-, Silber- (Nargol) und Quecksilbersalz (Mercurol) in Wasser löslich sind. Zur Darstellung dieser Salze wird die freie Hefenucleïnsäure mit den frisch gefällten Oxyden bzw. Hydroxyden neutralisiert und die Salzlösung dann mit Alkohol gefällt. Für therapeutische Zwecke mit einem Gehalt von je 10 Proz. Metall empfohlen.

Die Hefenucleïnsäure, der nach K. Kowalevsky die Formel $C^{29}H^{42}N^{13}P^{3}O^{23}$, nach Levene $C^{38}H^{50}N^{15}P^{4}O^{29}$ (?) zukommt, vermag sich mit 2 Mol. Harnsäure zu einer löslichen Verbindung zu vereinigen; dieselbe ist daher arzneilich gegen Gicht empfohlen. Wird dieselbe mit Wasser auf 180 bis 190° erhitzt, so treten als Spaltungsprodukte Phosphorsäure, Guanosin und Adenosin auf. Die gleichen Verbindungen entstehen auch aus der Guanylsäure (Levene, Jacobs).

Das Guanosin: $C^{10}H^{13}N^{5}O^{5} + 2H^{2}O$, welches als solches in der Pankreasdrüse vorkommt, bildet feine, farblose, in Wasser lösliche Nadeln, die bei 237° schmelzen. Linksdrehend. Durch hydrolytische Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Guanin und d-Ribose (s. S. 563). Das Guanosin ist nach E. Schulze und G. Trier identisch mit dem Vernin (s. S. 860 u. 2187).

Das Adenosin: $C^{10}H^{13}N^{5}O^{4} + 1^{1}/_{2}H^{2}O$, ist dem Guanosin ähnlich. Es kristallisiert in farblosen, feinen, bei 229° schmelzenden Nadeln, die leichter in Wasser löslich sind, als die des Guanosins. Linksdrehend. Bei der hydrolytischen Spaltung durch verdünnte Schwefelsäure liefert es Adenin und d-Ribose.

Zu den Nucleïnsäuren zählen ferner die Thymonucleïnsäuren der Thymusdrüse und des Lachsspermas, die Pankreasnucleïnsäure oder Guanylsäure der Pankreasdrüse, die Triticonucleïnsäure des Weizenembryos, die Plasminsäure der Hefe, die Fleischsäure und Inosinsäure (s. dort), die Paranucleïnsäure (s. S. 2085), sowie andere.

Das Thymin: $C^{5}H^{6}N^{2}O^{2}$, bildet sich neben Cytosin: $C^{4}H^{5}N^{3}O + H^{2}O$, wenn Thyminsäure eine Stunde lang mit Schwefelsäure von 30 Proz. gekocht wird (Kossel, Neumann). Dasselbe ist auf dieselbe Weise ferner erhalten aus der Hefenucleïnsäure, aus den Spermatozoen des Herings, des Lachses und des Störs, sowie aus Pankreas, Leber, Rinderhoden, Niere, Milz usw. Synthetisch wird das Thymin gewonnen, indem man Hydrothymin: $C^{5}H^{8}N^{2}O^{2}$, in Monobromhydrothymin verwandelt und aus letzterem HBr durch Erwärmen mit Natronlauge abspaltet. Das Hydrothymin entsteht beim Erhitzen von Harnstoff mit Methacrylsäure (E. Fischer). Das Thymin bildet kleine, quadratische, farblose, bei raschem Erhitzen bei 321° schmelzende Kristalle, die schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser löslich sind. Das Thymin ist sublimierbar. Dasselbe ist ein Derivat des Pyr-

imidins, Methyl-Dioxypyrimidin oder Methyluracil. Das Thymin verbindet sich nicht mit Säuren zu Salzen. Bei der Oxydation mit $Ba(MnO^4)^2$ liefert es Harnstoff. Die Thyminsäure: $C^{16}H^{25}N^3P^2O^{12}$, wird, neben der Adenin als Spaltungsprodukt liefernden Nucleothyminsäure, aus dem Nucleïn der Thymusdrüse des Kalbes gewonnen. Sie fällt Eiweiß (Kossel Neumann).

Cytosin: $C^4H^5N^3O + H^2O$, ist zuerst von Kossel und Neumann bei der hydrolytischen Spaltung der Thymusnucleïnsäure neben Thymin (siehe oben) erhalten. Auch die übrigen Thymin liefernden Stoffe ergeben diese Base. Synthetisch ist das Cytosin erhalten, indem das in alkalischer Lösung gebildete Kondensationsprodukt von Thioharnstoff-Äthylbromid und Natriumformylessigäther durch PCl^5 in ein Monochlorsubstitutionsprodukt verwandelt und dieses durch alkoholisches Ammoniak in die entsprechende Amidoverbindung übergeführt wird. Letztere liefert dann beim Kochen mit Bromwasserstoffsäure Cytosin (Wheeler, Johnson). Das Cytosin kristallisiert in glänzenden, farblosen Blättchen, welche schwer löslich in Wasser sind. Bei 320 bis 325° zersetzt es sich. Mit Salzsäure, Schwefelsäure, Gold- und Platinchlorid liefert das Cytosin kristallisierbare Verbindungen. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht es in Uracil: $C^4H^4N^2O^2$, durch $Ba(MnO^4)^2$ in Biuret (s. S. 853) über. Das Cytosin ist ein Amido-Oxypyrimidin.

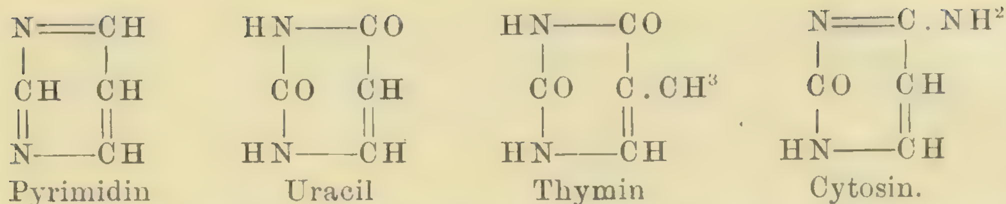
Das Cytosin liefert die Weidelsche Reaktion (s. S. 870). Versetzt man 5 ccm der wässerigen Lösung mit Bromwasser bis zur bleibenden Gelbfärbung, erwärmt alsdann, fügt nach dem Erkalten noch eine geringe Menge Bromwasser und hierauf Barytwasser im Überschuß zu, so tritt eine purpurrote Färbung ein (Wheeler, Johnson).

Das Cytosin ist von C. O. Johns in ein Isomeres des Xanthins, 2, 8-Dioxypurin, übergeführt worden.

Uracil: $C^4H^4N^2O^2$, findet sich in kleiner Menge im Mutterkorn (Rieländer). Dasselbe entsteht neben Cytosin, vielleicht erst als ein Umwandlungsprodukt desselben, bei der Hydrolyse der Hefenucleïnsäure usw. (s. oben). Synthetisch wird es erhalten, indem Harnstoff durch Erhitzen mit Acrylsäure zunächst in Dihydrouracil: $C^4H^6N^2O^2$, übergeführt, dieses in ein Monobromsubstitutionsprodukt verwandelt und aus letzterem schließlich durch Abspaltung von HBr (Erwärmen mit Natronlauge) Uracil gebildet wird (E. Fischer). Das Uracil ist ein weißes, kristallinisches, aus kleinen Nadeln bestehendes Pulver, welches schwer löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser ist. In Alkohol und Äther ist es fast unlöslich. Beim Erhitzen sublimiert das Uracil zum Teil unzersetzt, zum Teil verkohlt es unter Entwickelung von roten Dämpfen. Es liefert die Weidelsche Reaktion. Bei der Reaktion von Wheeler und Johnson (s. oben) liefert es bereits ohne Erwärmung eine rötlichblaue Färbung. Das Uracil ist ein Dioxypyrimidin.

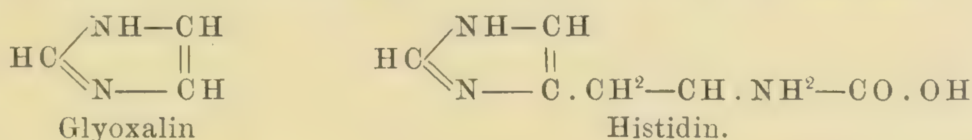
Das Thymin, Cytosin und Uracil werden in ihrer wässerigen Lösung durch Silbernitrat nicht gefällt, wohl aber bei weiterem Zusatz von Ammoniak oder Barytwasser. Durch einen Überschuß von Ammoniak wird der Niederschlag wieder gelöst, nicht dagegen durch Barytwasser.

Das Pyrimidin: $C^4H^4N^2$, die Grundsubstanz des Thymins usw., wird erhalten, indem man Barbitursäure (s. S. 866) durch Erhitzen mit $POCl^3$ zunächst in Trichlorpyrimidin verwandelt und letzteres dann durch Erwärmen mit Zinkstaub und Wasser reduziert (Gabriel). Das Pyrimidin bildet eine faserige, durchdringend narkotisch riechende Masse, die bei 22° schmilzt und bei 124° siedet.



Pyrimidin Uracil Thymin Cytosin.

Histidin: $C^6H^9N^3O^2$, welches bei der Säurespaltung und der tryptischen Verdauung der Proteïnstoffe auftritt, findet sich im Harn (Kutscher, Engeland), in den Keimpflanzen und den Kartoffeln (E. Schulze) und im Käse (Winterstein, Thöny). Dasselbe bildet farblose, nadel- oder tafelförmige, bei 253° schmelzende Kristalle, die sich mäßig leicht in Wasser, schwer in Alkohol mit alkalischer Reaktion lösen. Linksdrehend. Das Histidinhydrochlorid: $C^6H^9N^3O^2$, $HCl + H^2O$, bildet leicht lösliche, rhombische Kristalle. Durch Quecksilberchlorid wird das Histidin in neutraler, durch Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung gefällt: $C^6H^7Ag^2N^3O^2 + H^2O$. Silbernitrat führt das Histidinhydrochlorid in Glyoxalinmilchsäure: $C^3H^3N^2—CH^2—CH(OH)—CO.OH$, über, welche durch Jodwasserstoffsäure beim Erhitzen in Glyoxalinpropionsäure: $C^3H^3N^2—CH^2—CH^2—CO.OH$ (Schmelzp. 208 bis 209°), verwandelt wird. Durch Erhitzen mit Ätzkalk liefert das Histidin, neben anderen Produkten, Glyoxalin: $C^3H^4N^2$ (siehe S. 365) — Imidazol —, bei der Fäulnis Glyoxalin-Äthylamin: $C^3H^3N^2—CH^2—CH^2.NH^2$, und Glyoxalinpropionsäure (D. Ackermann). Das Glyoxalin-Äthylamin, welches ein schwer lösliches, bei 200 bis 210° schmelzendes Golddoppelsalz liefert, findet sich nach Berger und Dale im Mutterkorn und in der Darmschleimhaut; dasselbe scheint auch in Beziehung zu stehen zu der in dem Mutterkorn enthaltenen Base $C^6H^9NO^2$ (s. S. 1834). Das Histidin ist als Glyoxalin-Alanin oder Imidazol-Alanin zu betrachten:



Glyoxalin Histidin.

Das Histidin zeigt die Biuretreaktion (s. S. 2067). Diazobenzolsulfosäure ruft in der Lösung des Histidins in überschüssiger Sodalösung eine intensiv kirschrote Färbung hervor. Wird die wässerige Lösung des Histidins oder seiner Salze mit Bromwasser bis zur gerade bestehenbleibenden Gelbfärbung versetzt und dann erhitzt, so tritt zunächst Entfärbung und nach kurzer Zeit eine weinrote Färbung ein.

Zu den phosphorhaltigen Eiweißstoffen zählen auch die in dem Gehirn und in dem Nervenmark vorkommenden Protagone und Cerebroside.

Als Protagone bezeichnet man C, H, N, O, P und zum Teil auch S enthaltende, den Lecithinen (s. S. 705) nahestehende Substanzen, welche beim Kochen mit Barytwasser Stearin-, Palmitin- oder Ölsäure, Glycerinphosphorsäure, Cholin und Cerebroside (s. unten) liefern. Die Protagone verschiedenen Ursprungs, welche von einigen Forschern als eine einheitliche Verbindung von Lecithinen mit Cerebrosiden, von anderen nur als ein wechselndes Gemenge letzterer Stoffe angesehen werden, zeigen in ihren Eigenschaften und in ihrer Zusammensetzung kleine Verschiedenheiten.

Zur Darstellung des Gehirnprotagons wird das von Blutgefäßen und Häuten möglichst befreite, frische Ochsengehirn mit Alkohol von 85 Proz. fein zerrieben und dann damit mehrere Stunden lang bei 45° digeriert. Nach dem Abfiltrieren bei derselben Temperatur wird das Ungelöste noch so oft in der gleichen Weise extrahiert, bis das Filtrat bei 0° nichts mehr ausscheidet. Die sämtlichen bei 0° gebildeten Ausscheidungen werden hierauf gesammelt,

durch wiederholtes Ausziehen mit Äther von Cholesterin und Lecithin befreit, alsdann abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet. Rohprotagon ist hierauf zu zerreiben, in Alkohol von 85 Proz. bei 45° zu lösen und diese Lösung dann auf 0° abzukühlen. Die hierdurch erhaltenen Kristalle sind nötigenfalls durch Umkristallisation zu reinigen. Das Protagon bildet feine, weiße, zu Drusen gruppierte Nadeln, welche mit wenig Wasser unter Zersetzung aufquellen. In kaltem Alkohol oder Äther ist es kaum löslich, leicht dagegen in der Wärme (Liebreich, Kossel, Ruppel u. a.).

In Beziehung zu den Protagonen scheint das Kephalin zu stehen, ein weißes, hygroskopisches Pulver, welches dem menschlichen Gehirn durch Benzol, Äther oder Aceton entzogen wird.

Carnaubon wird eine lecithinartige, jedoch von der Galactose sich ableitende Verbindung der Rindernieren bezeichnet, welche bei der hydrolytischen Spaltung Galactose oder Amidogalactose, Carnaubasäure, Stearinsäure, Palmitinsäure, Phosphorsäure und Cholin liefert (Dunham, Jacobson).

Cerebroside sind stickstoffhaltige, aber phosphorfreie, zum Teil kristallisierbare Stoffe, welche in den markhaltigen Nervenfasern vorkommen und als Spaltungsprodukte der Protagone (s. oben) auftreten (Thudichum). Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spalten die Cerebroside Galactose (Cerebrose) ab. Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure und Eintragen dieser Lösung in kochendes Wasser werden sie in Ammoniak, Galactose und eine kleisterartige, in Äther lösliche Masse, Cetylid, gespalten, die beim Schmelzen mit Kalihydrat oder bei der Oxydation mit Salpetersäure Stearinsäure oder Palmitinsäure liefert. Zu den Cerebrosiden bzw. deren Spaltungsprodukten zählt das Cerebrin oder Phrenosin, das Cerebron, das Homocerebrin oder Kerasin und das Enkephalin.

Die von Thudichum als Neurostearinsäure, Sphingosin, Ästhesin und Psychosin bezeichneten Spaltungsprodukte des Protagons oder der Cerebroside dürften kaum als einheitliche Stoffe anzusehen sein. Dagegen gehören zu den Cerebrosiden die aus Eiter isolierten Stoffe Pyosin und Pyogenin (Kossel).

Protamine.

Protamine sind starke, schwefelfreie Basen, welche mit Säuren gut kristallisierende Salze liefern. Dieselben finden sich an Nucleïnsäure gebunden in den reifen Spermatozoen der Fische; die unreifen Hoden der Fische enthalten Histone, durch deren Umwandlung anscheinend die Protamine entstehen. Die Protamine liefern die Biuretreaktion (s. S. 2067), nicht dagegen die Millonsche und Adamkiewiczsche Reaktion (s. S. 2066 und 2065).

Salmin (Protamin): $C^{81}H^{155}N^{45}O^{18}$, wird den Spermatozoen des Lachses durch verdünnte Salzsäure entzogen (Miescher, Piccard, Kossel); dem Salmin ist das Clupeïn des Heringsspermas sehr ähnlich (Kossel). Sturin: $C^{36}H^{69}N^{19}O^{7}$, findet sich in den Testikeln des Störs (Kossel). Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure werden Salmin und Sturin gespalten in Arginin (s. S. 859), Lysin (s. S. 474), Histidin (s. S. 2099), Serin, Amidovaleriansäure und Prolin (s. S. 1516).

Bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Heringsmilch unter Druck wird neben Arginin und anderen Basen auch Agmatin gebildet (Kossel).

Das Agmatin: $C^{5}H^{14}N^{4}$ oder NH^{2}–C(:NH)–NH–$C^{4}H^{8}$.NH^{2}, Guanidobutylamin, findet sich auch im Mutterkorn (Kutscher, Engeland). Synthetisch wird es erhalten durch Einwirkung von Tetramethylendiaminhydrochlorid auf Cyanamidsilber. Das Agmatinsulfat: $C^{5}H^{14}N^{4}$, $H^{2}SO^{4}$, bildet

lange, doppeltbrechende, bei 224 bis 225° schmelzende Nadeln, welche ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind. Das Agmatin wird durch Phosphowolframsäure gefällt. Es übt eine starke Wirkung auf den Uterus aus.

Zu den Protaminen zählen ferner das Scombrin: $C^{30}H^{58}N^{16}O^{6}$, des Spermas der Makrele, das Cyclopterin des Spermas von *Cyclopterus lumpus*, das Cyprinin des Spermas des Karpfens (Kossel) und das Tuberculosamin der Tuberkelbazillen (Ruppel).

IV. Albuminoide.

Die Gruppe der Albuminoide oder Albumoide umfaßt Proteïnstoffe, welche an der Bildung der Gewebe, des tierischen Gerüstes oder der tierischen Haut beteiligt sind. In ihren Zersetzungsprodukten stehen die Albuminoide den Eiweißstoffen sehr nahe. Sie zeichnen sich meist durch eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegen die Eiweiß lösenden Agenzien aus. Zu den Albuminoiden zählen der Hornstoff, das Elastin, das Fibroin usw. Auch das Collagen und das Chondrigen (s. Leim) werden häufig zu der Gruppe der Albuminoide gerechnet.

Hornstoff, Keratin, bildet die Grundlage der Epidermisgebilde oder des Horngewebes der höheren Tiere[1]). Er bildet den Hauptbestandteil der Klauen, Hufe, Krallen, Nägel, Hörner, Haare, Federn, Wolle, des Fischbeins,

---

[1]) Die Grundsubstanz des äußeren und inneren Gerüstes der Gliedertiere, besonders das Skelett, die Panzer und Flügeldecken der Insekten, der Panzer der Crustaceen, die Bedeckung der Spinnen, wird nicht von Hornstoff, sondern von Chitin: $C^{15}H^{26}N^{2}O^{10}$ nach Ledderhose, $C^{18}H^{30}N^{2}O^{12}$ nach Schmiedeberg, $C^{60}H^{100}N^{8}O^{38} + x\,H^{2}O$ nach Sundwik, gebildet, einer Substanz, die sich sowohl in der Zusammensetzung als auch in dem chemischen Verhalten wesentlich vom Horn unterscheidet. Das Chitin findet sich ferner in verschiedenen Pilzen, z. B. *Agaricus campestris*, *A. muscarius*, *Polyporus officinalis*, *Claviceps purpurea*, *Bovista* usw. (Pilzcellulose, s. S. 901). Über die weite Verbreitung des Chitins im Tierreich und in den Pilzen siehe D. H. Wester, Archiv der Pharmazie 1909, S. 294 u. f.

Das Chitin wird gewonnen durch Auskochen von Krebsen oder Käfern mit starker Kalilauge bis zur Entfärbung und Auswaschen des zurückbleibenden Skeletts mit Wasser, verdünnten Säuren, Alkohol und Äther. Das Chitin verbleibt hierbei als eine farblose, durchscheinende Masse von der Form des angewendeten Materials, die beim Erhitzen verkohlt, ohne zu schmelzen. In Wasser, Alkohol, Essigsäure, verdünnten Mineralsäuren und verdünnten Ätzalkalien ist das Chitin unlöslich. Auch konzentrierte Kalilauge greift es nicht an; konzentrierte Schwefelsäure löst es auf. Verdünnt man letztere Lösung mit Wasser, so entsteht Traubenzucker neben Ammoniak und stickstoffhaltigen Spaltungsprodukten. Durch Einwirkung von Schwefelsäure von 70 Proz. in der Kälte wird Chitin in verschiedene Stoffe gespalten, von denen Acetyl-Glycosamin und Acetyl-Diglycosamin isoliert sind. Chitin löst sich in konzentrierter Salzsäure; beim längeren Kochen damit bildet sich Essigsäure und Glycosamin: $C^{6}H^{7}O(OH)^{4}.NH^{2}$, Chitosamin (s. S. 968). Wird das Chitin mit Kalihydrat und wenig Wasser auf 180° erhitzt, so geht es unter Abspaltung von Essigsäure in Chitosan (Mycosin): $C^{14}H^{26}N^{2}O^{10}$, über, welches noch die Form des ursprünglichen Chitins besitzt, jedoch in verdünnten Säuren löslich ist und durch verdünnte Jodlösung violett gefärbt wird. In konzentrierten Säuren ist das Chitosan unlöslich. Durch kochende Salzsäure wird das Chitosan in Glycosamin und Essigsäure verwandelt.

In Beziehung zu dem Chitin steht vielleicht auch das Conchiolin, die Skelettsubstanz der Muscheln (Voit).

Schildpatts usw. Die Knochen enthalten kein Keratin. Die Hornsubstanz wird durch eine eigentümliche, als Verhornung bezeichnete Umwandlung des eiweißhaltigen Protoplasmas gebildet. Über die Natur der Eiweißstoffe, welche die Hornsubstanz erzeugen, ist nur wenig bekannt; der Schwefelgehalt (2,7 bis 5 Proz.) derselben ist ein relativ sehr hoher. Die hydrolytischen Spaltungsprodukte der Hornsubstanz sind im allgemeinen die gleichen wie die der Eiweißstoffe, jedoch treten darunter Tyrosin, Cystin und Cysteïn in besonders reichlicher Menge auf (s. unten). Die Darstellung des Keratins geschieht durch successives Auskochen des naturellen Hornstoffs mit verdünnten Säuren, Ätzalkalien, Wasser, Alkohol und Äther. Der gereinigte Hornstoff zeigt noch die Form und Textur des Gewebes, das zu seiner Darstellung diente. Mit Wasser gekocht liefert er keinen Leim. In konzentrierter Essigsäure und in Ätzalkalilösung quillt der Hornstoff zunächst gallertartig auf, um sich allmählich, namentlich bei Anwendung von Wärme, zu lösen. Beim Erwärmen mit Kalilauge findet Bildung von Schwefelkalium und Entwickelung von Ammoniak statt; aus der erzielten Lösung scheiden Säuren eine gelatinöse, stickstoffhaltige Substanz ab. Bei anhaltendem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert die Hornsubstanz besonders reichliche Mengen von Tyrosin (s. S. 1189). Die Mutterlauge des Tyrosins enthält nach Baumann und Suter Thiomilchsäure (s. S. 547), sowie nach Mörner beträchtliche Mengen von Cystin und Cysteïn (s. S. 454). Bei der Einwirkung von $KMnO^4$ bei gewöhnlicher Temperatur liefert das Keratin Azelainsäure: $C^7H^{14}(CO.OH)^2$ (Lissizin).

Für arzneiliche Zwecke wird das Keratin dargestellt, indem man 10 Tle. geschabter Federspulen 8 Tage lang mit einem Gemisch aus 50 Tln. Alkohol und 50 Tln. Äther in einem geschlossenen Gefäß extrahiert, den Rückstand mit lauwarmem Wasser nachwäscht und dann einen Tag lang mit einem Gemisch aus 1 Tl. Pepsin, 5 Tln. Salzsäure von 25 Proz. und 1000 Tln. Wasser bei 40^0 in Berührung läßt. Der Rückstand wird hierauf abermals ausgewaschen, getrocknet und dann 30 Stunden lang am Rückflußkühler mit 100 Tln. Essigsäure von 96 Proz. gekocht. Die erzielte Lösung wird hierauf durch Asbest oder Glaswolle filtriert, zum Sirup eingedampft, auf Glasplatten gestrichen und bei mäßiger Wärme getrocknet.

Das nach obigen Angaben bereitete Keratin bildet ein bräunlichgelbes Pulver oder ebenso gefärbte dünne Lamellen ohne Geruch und Geschmack. Erhitzt, entwickelt es den Geruch nach verbrennendem Horn. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es unlöslich, ebenso in verdünnten Säuren. Von Eisessig, Ätzalkalien und Ammoniak wird es gelöst. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150^0 in geschlossenen Röhren wird das Keratin, unter Abspaltung von H^2S und Mercaptan, in wasserlösliche, albumoseartige Verbindungen: Atmidkeratin und Atmidkeratose, verwandelt.

Prüfung. Das Keratin gebe an Wasser, Alkohol, Äther, verdünnte Säuren und wässerige, mit Salzsäure angesäuerte Pepsinlösung nichts ab. Nach 24stündigem Digerieren mit 15 Tln. Essigsäure von 96 Proz. oder Ammoniaklösung von 10 Proz. hinterlasse es nicht mehr als 3 Proz. Rückstand. Der Aschengehalt übersteige 1 Proz. nicht.

Koilin bildet die hornartige Auskleidung des Vogelmagens.

Elastin findet sich im Bindegewebe höherer Tiere, besonders im Nackenbande des Rindes. Aus letzterem wird es ähnlich wie das Keratin aus Horn dargestellt. Es ist eine gelbliche, in feuchtem Zustande elastische, getrocknet spröde, harte Masse, die in Wasser aufquillt. Dasselbe enthält nur wenig, ziemlich lose gebundenen Schwefel. Beim Kochen mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure liefert es bis zu 50 Proz. Leucin, dagegen nur wenig Tyrosin

und Arginin. Bei teilweiser Hydrolyse wird aus Elastin ein Polypeptid, das Alanyl-Leucin: $NH^2.C^2H^4-CO-NH.C^5H^{10}-CO.OH$, gebildet (E. Fischer).

Fibroin (Seidenfibrin) bildet den Hauptbestandteil der Seide. Beim Auskochen der Rohseide mit Wasser bleibt es als eine weiße, hornartige Masse zurück, welche in wässerigem Kupferoxyd-Ammoniak, ähnlich wie die Cellulose, löslich ist. Von kochender Kalilauge und von konzentrierten Säuren wird es ebenfalls gelöst; Wasser scheidet es aus diesen Lösungen anscheinend unverändert wieder ab. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Glycocoll, Alanin, Leucin, Tyrosin, Phenylalanin, Serin, Arginin und andere Verbindungen. Bei teilweiser Hydrolyse entsteht aus dem Fibroin ein Polypeptid, das Glycyl-Alanin (s. S. 2067), E. Fischer.

Die Spinnenseide ist dem Fibroin der echten Seide ähnlich, jedoch enthält dieselbe kein Sericin.

Spongin, welches das jodhaltige Gerüst des Badeschwammes bildet, steht in seinen Eigenschaften dem Fibroin und Keratin nahe. Jodspongin: $C^{56}H^{87}JS^3N^{10}O^{23}$, scheidet sich durch achttägige Maceration von Badeschwamm mit Schwefelsäure von 38 Proz. als pulverige Masse ab, die nach dem Abfiltrieren durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Fällen dieser Lösung durch verdünnte Schwefelsäure zu reinigen ist. Getrocknet: braunschwarze, amorphe Masse von saurem Charakter, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak. Durch Ammoniumsulfat wird das Jodspongin aus letzterer Lösung ausgeschieden (E. Harnack). Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Spongin ähnliche Verbindungen wie die Eiweißstoffe (s. S. 2065).

Das Gorgonin oder Corneïn, die hornartige Substanz des Achsenskeletts der Gorgoniden (Hornkorallen) und Antipathiden, enthält Jod (0,05 bis 6,92 Proz.) und andere Halogene in organischer Bindung. Das Gorgonin von *Gorgonea verrucosa* enthält in der Trockensubstanz 6,92 Proz. J, 1,62 Proz. Br und 0,17 Proz. Cl. Bei der Spaltung mit Barytwasser liefert das Gorgonin Glycocoll, Tyrosin und Jodgorgosäure (s. S. 1190).

In naher Beziehung zu den Eiweißstoffen scheint auch das Hyalin der Echinococcen-Mutterblasen und die amyloide Substanz zu stehen.

Die **amyloide Substanz** tritt als pathologisches Degenerationsprodukt auf an den serösen Überzügen des Gehirns und der Nerven, sowie in der Milz, der Leber, den Nerven, den Lungen. Die amyloide Substanz bildet eine farblose, zerbröckelnde Masse, welche in verdünnten Säuren und in Eisessig unlöslich ist. Von Ätzalkalien und von konzentrierteren Säuren wird sie unter Bildung von Alkalialbuminat bzw. Acidalbumin gelöst. Von angesäuerter Pepsinlösung wird sie nicht verändert. Jodlösung färbt sie rötlich und bei vorhergegangenem Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure violett bis blau (Virchow). Die amyloide Substanz ist nach Neuberg eine Verbindung von Chondroitinschwefelsäure mit Proteïnstoff, die Ähnlichkeit mit den Protaminen und Histonen zeigt. Die Präparate verschiedenen Ursprungs zeigen zwar ähnliche Zusammensetzung, jedoch differieren sie in der Art der Stickstoff- und Schwefelbindung.

Über das pflanzliche Amyloid s. S. 947.

V. Ungeformte Fermente.

Als ungeformte Fermente[1]), Enzyme oder Zymosen bezeichnet man in der pflanzlichen oder tierischen Zelle gebildete Stoffe, welche die

---

[1]) Nach C. Oppenheimer ist ein Ferment eine katalytisch wirkende Substanz, die von lebenden Zellen erzeugt wird, ohne daß ihre Wirkung an den Lebensprozeß

Fähigkeit besitzen, nach Art der Katalysatoren spaltend auf bestimmte Stoffe einzuwirken. Meist genügen schon geringe Mengen der Enzyme, um unter geeigneten Bedingungen ein großes Quantum bestimmter Substrate umzusetzen, ohne dabei mit dem Substrat oder dessen Spaltungsprodukten chemische Verbindungen einzugehen. So soll z. B. nach Sullivan und Thompson 1 Tl. Invertin imstande sein, 100 000 Tle. Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln. Bisweilen produziert jedoch die Zelle nicht bereits ein fertiges, direkt wirksames Enzym, sondern nur die Grundsubstanz davon, ein Proenzym oder Zymogen, welches erst unter dem Einfluß besonderer Stoffe, der Kinasen oder Aktivitatoren, und unter bestimmten Bedingungen in wirkliche Enzyme übergehen. Die meisten Enzyme üben eine hydrolytische, viele jedoch auch eine oxydierende Wirkung auf die Substrate aus.

Über die chemische Natur der Enzyme ist Positives nicht bekannt; es ist daher zweifelhaft, ob dieselben zu den Eiweißstoffen zählen oder zu denselben nur in gewisser Beziehung stehen. Die Enzyme lassen sich zum Teil aus den Zellen durch Auspressen unter starkem Druck (s. S. 278), zum Teil durch Ausziehen derselben mit Wasser oder Glycerin isolieren. Durch Ammoniumsulfat werden sie aus ihren Lösungen ausgesalzen, auch durch Kohle, Kaolin und andere fein verteilte indifferente Stoffe durch Adsorption mit niedergerissen. Durch Alkohol und durch Bleiacetat (als Bleiverbindung) werden die Enzyme gefällt. Durch Erwärmen der wässerigen Enzymlösungen bzw. der Organe, in welchen die Enzyme vorkommen, werden dieselben unwirksam. Die Temperatur, bei der die Enzyme ihre Wirksamkeit verlieren, ist bei den einzelnen Vertretern eine verschiedene, jedoch dürfte ein Erhitzen ihrer Lösungen über 80° wohl in allen Fällen Unwirksamkeit herbeiführen.

Einige Enzyme werden in ihrer Wirkung durch den Zusatz von Basen oder Säuren, andere durch Fluoride, Quecksilberchlorid, Quecksilbercyanid, Arsenigsäureanhydrid, Formaldehyd, Phenol usw. geschädigt.

Von den zahlreichen Enzymen, deren Vorkommen in neuerer Zeit in pflanzlichen und tierischen Organen beobachtet ist, sollen im nachstehenden nur einige der wichtigeren besprochen werden, da ein großer Teil derselben nur nach ihrer Wirkung bekannt ist.

Emulsin oder **Synaptase** ist in den bitteren und süßen Mandeln enthalten (Liebig, Wöhler). Emulsin findet sich jedoch auch in vielen anderen höheren Pflanzen, sowie in einigen Pilzen, wie in *Aspergillus niger*, *Boletus sulfureus* (Bourquelot), und in einigen Flechten, wie in Cladonia, Evernia, Parmelia, Usnea (Hérissey). Den zerkleinerten süßen Mandeln wird es, nach Entfernung des Fettes durch Auspressen, durch mehrstündige Digestion mit Chloroformwasser entzogen. Aus der filtrierten Flüssigkeit scheidet man alsdann durch wenig Essigsäure das Conglutin (s. S. 2087) ab und fällt dann aus dem wieder geklärten Liquidum das Emulsin durch starken Alkohol (Bull). Nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen über Schwefelsäure resultiert das Emulsin als eine weiße, zerreibliche, nur teilweise in Wasser lösliche Masse, welche beim Verbrennen eine sehr beträchtliche, größtenteils aus Calciumphosphat bestehende Aschenmenge hinterläßt. Das vollkommen trockene Emulsin kann einige Stunden auf 100° erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit einzubüßen, wogegen die wässerige Lösung desselben

als solchen gebunden ist. Die Fermente sind imstande, chemische Prozesse auszulösen, die auch von selbst, wenn auch in langsamerem Verlaufe, einzutreten bestrebt sind. Das Ferment selbst bleibt bei diesem Prozeß unverändert, und zwar wirkt es nur auf Stoffe von ganz bestimmter struktureller und stereochemischer Anordnung ein.

durch Kochen koaguliert und unwirksam wird. Auch bereits bei gewöhnlicher Temperatur erleidet die wässerige Emulsinlösung unter Trübung und Bildung von Milchsäure eine Zersetzung, wenn sie einige Tage lang aufbewahrt wird. Das Emulsin wirkt besonders auf linksdrehende Glycoside, z. B. Amygdalin und Salicin, zerlegend ein. Das Optimum der Wirksamkeit des Emulsins soll bei 45 bis 50° liegen. Über das Verhalten des Emulsins gegen α- und β-Methylglycosid s. S. 1935, gegen Melitose S. 1017. Ob das Emulsin ein einheitliches Ferment ist oder sich aus verschiedenartig wirkenden Enzymen zusammensetzt, ist unentschieden.

Über die Rhamninase s. S. 2012, über die Gaultherase oder Betulase s. S. 1964, über die Pectase s. S. 952.

Myrosin, das Ferment des weißen und schwarzen Senfes (Bussy), kann aus dem weißen Senfsamen in ähnlicher Weise wie das Emulsin dargestellt werden. Seine wässerige Lösung koaguliert schon bei 60° und wird dadurch wirkungslos. Über die Wirkung des Myrosins s. S. 837. Myrosin oder ein myrosinartig wirkendes Ferment kommt nach Bokorny außer in vielen Cruciferen auch noch in einigen Leguminosen, Umbelliferen, Liliifloren, Resedaceen, Violaceen und Tropaeolaceen vor.

Hefeenzyme. Die Enzyme, welche von den verschiedenen Hefearten produziert werden, zeigen in ihrer Wirkungsweise (s. S. 277) und in ihrer Widerstandsfähigkeit gewisse Unterschiede. Die gewöhnliche Bierhefe, *Saccharomyces cerevisiae*, enthält außer Zymase und Lactacidase (s. S. 278) noch Hefelipase, Hefemaltase und Invertin. Auf die fettspaltende Wirkung der Hefelipase ist vielleicht das konstante Auftreten von Glycerin bei der alkoholischen Gärung (s. S. 212) zurückzuführen.

Als Hefemaltase (Maltase) wird ein Ferment bezeichnet, welches die bei der Verzuckerung der Stärke durch Diastase gebildete Maltose (s. S. 216) vor der alkoholischen Gärung in Traubenzucker verwandelt. Die Maltose wird daher hierbei nicht direkt vergoren, sondern zunächst durch die Hefemaltase zu Traubenzucker hydrolysiert, der dann der alkoholischen Gärung anheimfällt.

Zur Darstellung der Hefemaltase wird getrocknete und zerriebene Bierhefe mit Wasser bei 35° extrahiert.

Auf Rohrzucker wirkt die Maltase nicht ein. Traubenzucker wird durch Maltase in Isomaltose verwandelt. Über das Verhalten der Maltase zu Amygdalin und Amygdonitrilglycosid s. S. 1940.

Maltase findet sich auch in dem Malz, im Reis, in den wachsenden Rüben, in Hut- und Schimmelpilzen. Auch im Darmsaft, im Blutserum, im Speichel, im Pankreas und in der Schilddrüse kommt dieselbe vor.

Als Invertin, Invertase oder Sucrase wird ein in der Hefe enthaltenes, in Wasser lösliches Ferment bezeichnet, welches die Fähigkeit besitzt, Rohrzucker in Invertzucker zu verwandeln (Döbereiner, Berthelot, Hoppe-Seyler, Gunning, Donath u. a.). Dasselbe wird gewonnen, indem man lufttrockene, gepulverte Preßhefe 6 Stunden lang auf 100 bis 105° erhitzt, die Masse alsdann mit Chloroformwasser auszieht und die klare Flüssigkeit mit dem 5- bis 6fachen Volum Alkohol von 95 Proz. fällt (Barth). Eine weitere Reinigung des Invertins läßt sich durch längere Dialyse seiner wässerigen, mit wenig Chloroform versetzten Lösung erzielen. Die in dem Dialysator verbleibende Lösung ist hierauf im Vakuum bei 25 bis 30° auf ein kleines Volum einzudampfen und schließlich dann mit Alkohol zu fällen (Osborne). Aus frischer Hefe und aus anderen Pilzen läßt sich das Invertin nur schwierig gewinnen. Das Invertin ist ein weißes Pulver, welches mit Wasser eine

beim Schütteln schäumende, klare Lösung liefert. In seinen Reaktionen weicht das Invertin von den Eiweißstoffen wesentlich ab. Mit Essigsäure und etwas Kochsalz gekocht, erleidet die Lösung keine Trübung, ebensowenig durch Ferrocyankalium. Bleiessig ruft eine starke Fällung hervor. Beim Kochen mit Salzsäure liefert das Invertin Mannose (Kölle). Das Invertin vermag das α-Methylglycosid (s. S. 966), sowie die entsprechend aus Fruchtzucker dargestellten α-Methylfructoside zu spalten. Auch komplizierter zusammengesetzte, einen Fruchtzuckerrest enthaltende Zuckerarten vermag das Invertin, unter Abspaltung von Fruchtzucker, zu zerlegen. So wird nicht nur Rohrzucker in Fruchtzucker und Traubenzucker gespalten, sondern auch Melezitose in Fruchtzucker und Turanose, Melitose in Fruchtzucker und Eucalin, Gentianose in Fruchtzucker und Gentiobiose, Mannotetrose in Fruchtzucker und Manninotriose verwandelt (s. dort). Die Spaltbarkeit der Zuckerarten scheint daher in einem bestimmten Zusammenhange mit dem Vorhandensein eines Fruchtzuckerrestes im Molekül derselben zu stehen. Das Optimum der Einwirkung des Invertins auf Rohrzucker scheint bei Gegenwart einer geringen Menge einer schwachen Säure gegen 50° zu liegen.

Invertierend wirkende Fermente, Invertasen, scheinen sich in vielen niedrigeren und höheren Pflanzen zu finden; ihr Verhalten zu den Disacchariden ist jedoch ein verschiedenes. Hefeinvertin spaltet z. B. nur Rohrzucker, andere Invertasen spalten auch Maltose, bzw. Milchzucker. Diese Invertasen werden auch als Glucasen, Maltasen (s. oben), Lactasen usw. differenziert. Lactase findet sich in der Milchzuckerhefe, sowie in der Dünndarmschleimhaut junger Hunde und Kälber.

Als „Plasmine“ werden die durch hohen Druck isolierten Zellsäfte der Hefe und von verschiedenen Bakterienarten bezeichnet.

Diastase oder **Maltin** ist das aus Kleberbestandteilen (Pflanzenfibrin) bei der Keimung der Getreidekörner, vielleicht als Oxydationsprodukt, entstehende Ferment (Payen, Persoz), welches Stärke in Maltose (Isomaltose) und Dextrin verwandelt (s. S. 215). Die Sojabohnen (Morawsky, Stingl) und die Maiskörner (Grüss) scheinen Diastase fertig gebildet zu enthalten. Am reichlichsten ist die Diastase in den keimenden Getreidesamen enthalten, wenn die Länge des Würzelchens gleich der des Korns ist. Man gewinnt sie aus dem wässerigen Auszuge frischen zerriebenen Gerstenmalzes, indem man durch Erwärmen auf 70 bis 75° zunächst das vorhandene Eiweiß koaguliert und darauf die Diastase aus der filtrierten Flüssigkeit durch Alkohol ausfällt. Durch wiederholtes Lösen in Wasser und Wiederausfällen mit Alkohol, oder durch Dialyse kann die Diastase weiter gereinigt werden. Eine besonders wirksame, etwa ein Jahr lang haltbare Diastase wird nach Lintner in folgender Weise gewonnen: 1 Tl. Grünmalz oder abgesiebtes Luftmalz werde mit 2 bis 4 Tln. Alkohol von 20 Proz. 24 Stunden lang digeriert und das abgesaugte Extrakt mit dem zweifachen Volum absoluten Alkohols gefällt. Der entstandene Niederschlag wird von dem Alkohol durch Absaugen getrennt, dann in einem Mörser mit absolutem Alkohol zerrieben, wiederholt mit absolutem Alkohol, unter Zerreiben, ausgewaschen, schließlich mit Äther zerrieben und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Die über Schwefelsäure oder bei mäßiger Wärme getrocknete Diastase ist eine gelblichweiße, amorphe, geruch- und geschmacklose Masse, die bei langem Aufbewahren ihre Wirksamkeit verliert. Die wässerige Lösung derselben erleidet rasch eine Zersetzung; im frischen Zustande besitzt sie eine außerordentlich starke Fermentwirkung, so daß 1 Tl. Diastase gegen 2000 Tle., nach anderen Angaben sogar gegen 100000 Tle. in Wasser verteilter oder damit verkleisterter Stärke bei 60 bis 65° umwandelt. Bei 100° verliert die Diastase

und ihre Lösung vollständig die Wirksamkeit. Bei 50° können nach Lintner mit den kleinsten Diastasemengen die größten Stärkemengen verflüssigt werden. Chlornatrium und Chlorkalium sind in geringer Konzentration ohne Einfluß auf das Fermentativvermögen der Diastase. Bei höherer Konzentration wirken dieselben hindernd auf das Fermentativvermögen. Kupfersulfat und wahrscheinlich die meisten Metallsalze setzen das Fermentativvermögen der Diastase herab, ebenso die saure oder alkalische Beschaffenheit der Lösung. Die Diastase des Weizenmalzes besitzt denselben Stickstoffgehalt und dasselbe Fermentativvermögen, die des Hafermalzes ein wenig höheres Fermentativvermögen als die des Gerstenmalzes.

Die Diastase weicht in ihrer Zusammensetzung von der der Eiweißstoffe sehr ab (nach Lintner C: 46,66; H: 7,35; N: 10,41; S: 1,12 Proz.), gibt jedoch fast alle Reaktionen derselben, dagegen nicht die für die Peptone charakteristische Peptonreaktion (s. dort). Nach Wroblewsky besteht die Diastase aus einem Gemisch von einem den Albumosen nahestehenden Proteïnstoff und einem dextrinähnlichen Kohlehydrat, dem Arabon. Fehlingsche Kupferlösung wird durch reine Diastase nicht verändert. Wird eine frisch bereitete alkoholische Guajakharzlösung (1 bis 2 ccm) mit einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung und darauf mit einem Tropfen Diastaselösung versetzt, so tritt sofort intensive Blaufärbung ein. Lösungen von Lab, Speichel, Pepsin und Invertin geben unter diesen Bedingungen diese Reaktion nicht. Diastase gibt die Millonsche Reaktion und die Xanthoproteïnreaktion. Bleiacetat ruft keine Veränderung, Bleiessig nur eine Trübung in Diastaselösung hervor.

Nach Brown, Morris, Green, Maquenne u. a. sind in der Diastase zwei verschiedene Enzyme oder Enzymgruppen enthalten, die Amylase und die Amylopectinase. Von diesen Enzymen soll die Amylase die α-Amylose leicht in Maltose überführen, die β-Amylose (das Amylopectin) dagegen nur sehr langsam verändern. Letztere soll dagegen durch die Amylopectinase leicht verzuckert werden (s. auch S. 920).

Diastatische, Stärke verzuckernde Fermente finden sich auch in dem Pankreassekret (s. dort), im Speichel und in anderen tierischen Sekreten. Die Kojihefe enthält einen Schimmelpilz, *Aspergillus Oryzae*, dessen Enzym, Takadiastase, noch energischer verzuckernd auf die Stärke einwirkt als die Malzdiastase.

Zur Ermittelung des Fermentativvermögens der Diastase bzw. des Malzes dienen nur Vergleichswerte. Nach Lintner bereitet man sich eine Versuchsflüssigkeit, indem man in einem Arzneiglase 2 g lufttrockener Kartoffelstärke mit 10 ccm Salzsäure von 0,1 Proz. und 60 ccm Wasser, fest verschlossen, eine halbe Stunde lang im kochenden Wasserbade erhitzt, die erkaltete Flüssigkeit genau mit Natronlauge neutralisiert und zu 100 ccm auffüllt. Soll Malz auf seine Diastasewirkung geprüft werden, so extrahiert man 25 g davon, sorgfältig zerkleinert, 6 Stunden lang mit 500 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und filtriert hierauf den Auszug wiederholt, bis derselbe klar ist. Zur Ausführung der Bestimmung selbst bringt man in 10 Reagenzgläser je 10 ccm obiger Stärkelösung, fügt der Reihe nach 0,1, 0,2, 0,3 usw. bis 1 ccm Malzauszug zu, läßt eine Stunde lang bei Zimmertemperatur oder besser noch bei einer Temperatur von 60° (A. Meyer) stehen und setzt dann zu jedem Reagenzglase noch 5 ccm Fehlingscher Lösung. Nachdem die Reagenzgläser 10 Minuten lang in kochendem Wasser gestanden haben, ermittelt man, in welchem Reagenzglase eben vollständige Reduktion stattgefunden hat (s. S. 979). Das Fermentativvermögen eines Malzauszuges kann man = 100 setzen, wenn 0,1 ccm eines Auszuges von

25 g Malz mit 500 ccm Wasser unter obigen Bedingungen 5 ccm Fehlingsche Kupferlösung reduzieren. Bei der Prüfung des Malzes ist durch Trocknen bei 100° eine Trockensubstanzbestimmung auszuführen und dann das Fermentativvermögen auf wasserfreie Trockensubstanz zu berechnen.

Malzextrakt, *Extractum Malti*, wird durch Ausziehen von zerkleinertem Gerstenmalz mit Wasser und Eindampfen der geklärten Auszüge im Vakuum zur Extraktkonsistenz gewonnen. Dasselbe wird um so mehr an wirksamer Diastase enthalten, je niedriger die Temperatur der Extraktion und des Eindampfens gehalten wird. Gutes Malzextrakt besitzt eine bräunlichgelbe Farbe und enthält nach E. Dieterich 62 bis 67 Proz. Maltose, 2,5 bis 4 Proz. Dextrin, 3 bis 4,5 Proz. Eiweißstoffe, 1,3 bis 1,4 Proz. Asche, 0,36 Proz. P^2O^5, 1 Proz. freie Säure, als Milchsäure berechnet, und 73 bis 75 Proz. Trockensubstanz.

Zur Trockensubstanzbestimmung werden 2 g des Malzextraktes bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, der Rückstand zur Bestimmung der Asche und diese zur Ermittelung der Phosphorsäure (mittels Ammoniummolybdat) verwendet. Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden 10 g Malzextrakt in 50 bis 100 ccm Wasser gelöst und die vorhandene freie Säure mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, unter Anwendung von empfindlichem Lackmuspapier, titriert (s. Bier).

Zur Bestimmung der Eiweißstoffe wird in 2 g Extrakt der Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 14) ermittelt und die erhaltene Zahl mit 6,25 multipliziert.

Die Bestimmung der Maltose gelangt in einprozentiger, wässeriger Extraktlösung zur Ausführung, wie S. 1015 angegeben ist. Die hierbei ermittelten Werte fallen um ein geringes zu hoch aus, da das Dextrin auch etwas reduzierend auf die Fehlingsche Kupferlösung einwirkt. Das Dextrin ergibt sich annähernd, wenn man von der Trockensubstanz die Summe der Maltose, der Asche und der Eiweißstoffe abzieht. Soll das Dextrin direkt bestimmt werden, so kann man nach E. Dieterich in folgender Weise verfahren: 5 g Malzextrakt werden in 25 g Wasser gelöst und die Lösung unter Umrühren allmählich mit 400 g absoluten Alkohols versetzt. Nach dem Absetzen wird der Dextrinniederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, in 60 ccm Wasser gelöst, die Lösung aufgekocht, filtriert, und nach dem Erkalten zu 100 ccm verdünnt. 50 ccm dieser Lösung dienen direkt zur Bestimmung der mit ausgefällten Maltose, die übrigen 50 ccm werden mit 0,5 ccm Salzsäure von 25 Proz. versetzt, 3 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, sodann mit Natronlauge neutralisiert, wieder auf 50 ccm gebracht und von neuem zur Bestimmung mit Fehlingscher Kupferlösung verwendet. Die Differenz beider Bestimmungen (der Einfachheit wegen in Maltose ausgedrückt) ist auf Dextrin zu berechnen.

Zur Ermittelung des Fermentativvermögens könnte man mit einer wässerigen, fünfprozentigen Malzextraktlösung in einer ähnlichen Weise verfahren, wie es oben für Malz erörtert ist. Nach A. Cripps verfährt man in folgender Art: Man vermischt 1 g zuvor bei 110° bis zum konstanten Gewicht getrockneter Kartoffel- oder Arrowrootstärke mit 10 ccm kalten Wassers, setzt hierauf 100 ccm kochenden Wassers zu, kocht eine halbe Stunde, läßt erkalten und füllt zu 100 ccm auf. 50 ccm dieser Stärkelösung werden alsdann in einem Kolben auf 55° erwärmt, mit 5 ccm einer Malzextraktlösung 5 g : 50 ccm versetzt und diese Mischung alsdann weiter auf der Temperatur von 55° erhalten. Nach 5 Minuten, nötigenfalls in weiteren Zwischenräumen von 5 zu 5 Minuten, werden 4 ccm obiger Mischung in ein Reagenzglas getan und mit 1 ccm Jodlösung (0,1 g Jod, 0,2 g Jodkalium

100 g Wasser) auf Stärke geprüft. Ein gutes Malzextrakt soll unter diesen Bedingungen nach 10, spätestens 15 Minuten keine Stärkereaktion (Blaufärbung) mehr geben. Eine Bestimmung des Diastasegehaltes, ausdrückbar in absoluten Werten, ist zurzeit noch nicht ausführbar.

Biomalz ist ein Malzextrakt, dem Phosphate zugesetzt sein sollen.

Citase oder **Cellulase** wird ein in den Keimlingen der Gramineen, jedoch auch in anderen Pflanzen vorkommendes Enzym benannt, welches Hemicellulose in Mannose zu verwandeln vermag. Identisch mit der Citase ist auch das Enzym, welches das hornartige Endosperm der Liliaceen- und Palmensamen auflöst. Auch die Carubinase, welche das Carubin des Johannisbrots (s. S. 956) in lösliche Form überführt, steht der Citase nahe.

Als **Gummiferment**, Gummase bezeichnet Wiesner ein diastatisches Enzym, welches in den Gummiarten und in den in Gummi- und Schleimmetamorphose begriffenen Geweben vorkommt. Durch dieses Ferment erfolgt nach Wiesner in der lebenden Pflanze die Umwandlung der Cellulose in Gummi (Arabin, Bassorin) oder Pflanzenschleim. F. Reinitzer u. a. stellen dies jedoch in Abrede. Das Gummiferment soll sich von der Diastase dadurch unterscheiden, daß es Stärke im wesentlichen nur in Dextrin, und nur in geringem Umfang in eine reduzierende Zuckerart verwandelt.

Kocht man etwas Gummi arabicum mit etwas Orcin und konzentrierter Salzsäure, so färbt sich diese Flüssigkeit, infolge des Gummifermentes (?), welches im Gummi arabicum enthalten ist, zunächst rot, dann violett und scheidet schließlich einen tiefblau gefärbten, in Alkohol löslichen Niederschlag ab. Reine Diastase und reines Pepsin rufen unter diesen Bedingungen keine Färbung hervor. Wird ferner 0,01 g Gummi arabicum mit einigen Tropfen einer wässerigen Phloroglucinlösung von 4 Proz. und 2 ccm konzentrierter Salzsäure gekocht, so nimmt die Flüssigkeit, infolge des Gummifermentes (?), rote und violette Farbe an und scheidet dann einen dunkel gefärbten Niederschlag ab, der, in Alkohol verteilt, violett gefärbt erscheint (Wiesner). Über das Verhalten des Gummi arabicum gegen Guajakharzlösung und gegen Benzidin s. S. 948. Vorstehende Reaktionen könnten auch durch das Vorhandensein einer Oxydase oder Peroxydase (s. unten) veranlaßt sein.

Als **Laccase** bezeichnet G. Bertrand ein stark oxydierend wirkendes Ferment, welches in vielen Pflanzen, besonders aber in dem Saft des Lackbaumes, *Rhus vernicifera* (s. S. 1435), enthalten ist. Die Laccase scheidet sich aus, wenn der durch Einschnitte in die Stammrinde der zur Gattung Rhus gehörenden, im südöstlichen Asien vorkommenden Lackbäume gewonnene Saft mit Alkohol versetzt wird. Dieser Saft, welcher neben Laccase noch das in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche, ölige Laccol enthält, wird von den Chinesen und Japanern zur Herstellung des prächtigen Firnis verwendet, mit welchem dieselben Möbel usw. überziehen. Die Laccase ist durch ein großes Absorptionsvermögen für Sauerstoff und ein hierdurch bedingtes kräftiges Oxydationsvermögen ausgezeichnet. Die Laccase einiger Pflanzen ist manganhaltig, z. B. die in *Medicago sativa* enthaltene; andere Laccasen sollen Eisen enthalten.

Oxydierend wirkende Fermente, **Oxydasen**, Oxydationsfermente, sind von Bourquelot, Woods, Brown, Morris, Loew u. a. auch in zahlreichen niederen und höheren Pflanzen, sowie von Jaquet, Salkowski, Spitzer u. a. in verschiedenen tierischen Geweben und im Blute nachgewiesen worden. Besonders reich an Oxydasen sind einige Pilze, z. B. *Russula delica* und *R. foeteus, Lactarius-*, *Boletus-* und *Psalliota*-Arten. Einige dieser oxydasehaltigen Pilze färben sich auf der Bruchfläche an der Luft

alsbald blau oder rot, indem ein in denselben enthaltenes, phenolartiges Chromogen oxydiert wird. Die Laccase soll in den Hutpilzen häufig auch gemeinsam mit einem als Tyrosinase bezeichneten, oxydierend wirkenden Enzym auftreten, welches tyrosinhaltige Pilzsäfte, wie z. B. von *Russula nigricans*, rot bis schwarz färbt.

Als **Peroxydasen** werden Enzyme bezeichnet, welche die Fähigkeit besitzen, Wasserstoffsuperoxyd und andere Peroxyde insofern zu aktivieren, als sie den Sauerstoff derselben auf Phenole, aromatische Amidoverbindungen, Guajakharz usw. übertragen. Solche Peroxydasen kommen besonders in der Meerrettichwurzel, in dem Rettich und in den Kürbisfrüchten vor.

In Beziehung zu den Peroxydasen stehen die fast in allen Pflanzensäften, wenn auch in wechselnder Menge enthaltenen Katalasen, welche ebenfalls Wasserstoffsuperoxyd zu spalten vermögen. Nach Loew kommen die Katalasen in einer löslichen und in einer unlöslichen Form in der Natur vor. Lösliche Katalase findet sich in beträchtlicher Menge in den Kernen der Äpfel und Pfirsiche. Auch in der Milch, im Blut, im Fibrin, in der Lunge und in den Nieren ist Katalase enthalten. Schwach alkalische Reaktion beschleunigt die Wirkung der Katalase, schwach saure Reaktion verzögert dieselbe.

Papain (*Papayotinum*, Papayin, Pflanzenpepsin) ist das pepsinartig wirkende, Eiweiß spaltende (proteolytische) Ferment des Saftes der grünen Früchte, der Blätter und des Schaftes von *Carica Papaya*, einer in Südamerika heimischen und in anderen tropischen Ländern kultivierten Papayacee (Peckolt). Der aus Einschnitten in den Schaft, die Blätter oder die grünen Früchte in reichlichem Maße ausfließende Saft teilt sich beim Stehen in eine wässerige Schicht und in eine fleischige Masse. In der wässerigen Flüssigkeit ist die Hauptmenge des Fermentes enthalten; aus der fleischigen Masse wird durch Digerieren mit Wasser und Filtrieren eine weitere Menge davon erhalten. Um dasselbe zu gewinnen, engt man die miteinander gemischten, filtrierten Flüssigkeiten bei sehr gelinder Wärme, am besten im Vakuum, auf ein kleines Volum ein und fügt dann ein vielfaches Volum Alkohol zu. Der entstandene Niederschlag wird alsdann abermals in wenig Wasser gelöst, die klare Lösung mit Alkohol von neuem gefällt und der Niederschlag endlich im Vakuum oder bei 30 bis 40° getrocknet. Das auf diese Weise bereitete Papain bildet eine amorphe, weißliche, in Wasser leicht lösliche, schwach adstringierend schmeckende Masse.

Eine weitere Reinigung des Papains kann durch Dialyse, wobei das Papain im wesentlichen im Dialysator verbleibt, oder derartig bewirkt werden, daß man die Lösung desselben vorsichtig mit Bleiessig versetzt, um beigemengtes Eiweiß zu entfernen, und das Filtrat mit H^2S entbleit. Da sich das gebildete Schwefelblei nur sehr schwer absetzt, so klärt man die Mischung, nach genügender Konzentration im Vakuum, durch Zusatz von einigen Tropfen Alkohol und fällt endlich das Ferment durch weiteren Zusatz von Alkohol. Das derartig gereinigte Papain löst sich schon in wenig Wasser zu einer gummiartigen Masse vollständig auf. Die wässerige Lösung schäumt beim Schütteln und trübt sich beim Erhitzen, ohne zu koagulieren. Salzsäure und Salpetersäure rufen Fällungen hervor, die im Überschuß des Fällungsmittels löslich sind. Phosphorsäure und Essigsäure fällen nicht, wohl aber Metaphosphorsäure, Essigsäure und Ferrocyankalium, Kupfersulfat, Gerbsäure, Pikrinsäure, Platinchlorid und Millonsches Reagens. Bleiessig ruft nur eine Trübung hervor. 0,1 g des Fermentes vermag in schwach alkalischer Lösung, selbst nach dem Trocknen bei 100°, 5 g und mehr (nach Wurtz sogar 200 g) feuchtes Fibrin, unter Bildung von Albumosen und

Peptonen, sowie von Leucin, Tyrosin und anderen Amidosäuren, energisch zu lösen. Das Papain ist an Stelle von Pepsin zur arzneilichen Anwendung empfohlen worden.

Prüfung. 0,1 g Papain, in 100 g Wasser gelöst, vermöge bei 30 bis 40°, nachdem die Flüssigkeit mit Natriumcarbonat schwach alkalisch gemacht ist, 20 g frischen, zuvor schwach ausgepreßten Blutfibrins innerhalb von 4 Stunden zu lösen.

Bromelin ist ein dem Papain sehr ähnliches Ferment, welches in der Ananasfrucht und anderen Bromeliaceenfrüchten vorkommt. Zur Darstellung desselben wird filtrierter Ananassaft unter 45° eingedickt, dann dialysiert und das im Dialysator Verbleibende mit Kochsalz gefällt. Das ausgeschiedene Ferment wird hierauf wieder gelöst, die Lösung nochmals dialysiert und schließlich unter 45° eingedunstet. Das Bromelin ist ein weißliches, in Wasser lösliches, schwach säuerlich schmeckendes Pulver, welches bei 45 bis 50° auf Eiweißstoffe peptonisierend wirkt (Mosquera-Julia, Food).

Pepsin.

Pepsinum.

Das Pepsin ist besonders in dem von den Labdrüsen des Magens sezernierten sauren Magensaft enthalten. Dasselbe besitzt die Fähigkeit, unter Mitwirkung von Säuren (besonders von Salzsäure) alle Eiweißstoffe zu lösen und in Peptone (s. unten) umzuwandeln, sowie auch den Leim und die leimgebenden Gewebe der Nahrungsmittel in verdauliche, diffundierbare Produkte überzuführen. Diese Umwandlungen finden am schnellsten bei einer Temperatur von 35 bis 40° statt. Wegen dieser die Verdauung befördernden Eigenschaft findet das Pepsin in größerer oder geringerer Reinheit eine arzneiliche Anwendung. Seine Darstellung geschieht meist in chemischen Fabriken, und zwar nach Verfahren, deren Details nach Möglichkeit von den betreffenden Fabrikanten geheim gehalten werden. Im reinen Zustande dürfte jedoch das Pepsin bisher überhaupt noch nicht dargestellt sein.

Um das Pepsin aus der Magenschleimhaut in einer zum arzneilichen Gebrauche genügenden Reinheit zu isolieren, wende man einen Schweinemagen oder den Labmagen des Rindes um, wasche denselben nach Entfernung der Speisereste mit kaltem Wasser und schabe die Schleimhaut mit einem stumpfen Messer vollständig ab. Nach sorgfältiger Zerkleinerung extrahiere man dieselbe mit etwa der vierfachen Menge Wasser, dem 5 Proz. Alkohol zugesetzt sind, filtriere die Flüssigkeit nach mehrstündigem Stehen von der häufig umgeschüttelten Masse ab, presse den Rückstand aus und verdunste die klaren Auszüge auf flachen Tellern im Vakuum oder bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Das auf diese Weise dargestellte Pepsin bildet eine hellbraune, amorphe, hygroskopische Masse von eigentümlichem Brotrindengeruch, welche sich leicht in Wasser zu einer klaren, bei Gegenwart von Salzsäure energisch verdauend wirkenden Flüssigkeit löst. Aus der wässerigen Lösung wird das Pepsin durch Sättigung derselben mit Chlornatrium, sowie durch Zusatz von starkem Alkohol abgeschieden. Sammelt man das durch Chlornatrium abgeschiedene Pepsin auf einem leinenen Colatorium, preßt es sanft aus, löst es von neuem in Wasser und unterwirft dann die filtrierte Lösung der Dialyse, so verbleibt in dem Dialysator (das Pepsin diffundiert nicht durch die Membran) die Lösung eines wesentlich reineren Pepsins, welches beim Verdunsten bei 40° oder besser im Vakuum ein haltbareres, nur sehr wenig hygroskopisches Präparat liefert.

Das Pepsin kann der abgeschabten Magenschleimhaut auch durch mehrtägige Digestion mit reinem Glycerin entzogen werden. Aus dieser Lösung wird es durch Eingießen derselben in Alkohol wieder abgeschieden und kann durch Wiederholung dieser Operation weiter gereinigt werden.

Die Pepsine des Handels bestehen nur selten aus dem vorsichtig eingetrockneten, genügend gereinigten Verdauungssafte: *Pepsinum absolutum* —, sondern gewöhnlich aus Gemischen von letzterem Produkt mit Milchzucker, Rohrzucker, Dextrin, Stärke usw. in wechselnden Mengenverhältnissen.

Das reine, säurefreie Pepsin besitzt nicht die Fähigkeit, koaguliertes Eiweiß zu lösen und in Peptone überzuführen (passives Pepsin), es erlangt seine verdauende Kraft erst auf Zusatz einer freien Säure (aktives Pepsin). Besonders wirksam erscheint es bei Gegenwart von Salzsäure, welche sich neben demselben im freien Zustande im natürlichen Magensafte findet. Indessen sind auch die meisten anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure und Milchsäure, bei genügender Verdünnung imstande, im Verein mit Pepsin koaguliertes Eiweiß in Pepton überzuführen. Ein zu starker Säuregehalt, sowie das Vorhandensein zu reichlicher Mengen der durch die Verdauung erzeugten Peptone wirken hemmend auf die verdauende Kraft des Pepsins ein. Ist die Verdünnung der freien Säure eine normale (bei Salzsäure 0,2 Proz.) und werden die gebildeten Peptone durch Diffusion entfernt, so vermag eine sehr geringe Menge Pepsin die Verdauung eines sehr großen Quantums von Eiweißstoffen bei 35 bis 40° innerhalb einer verhältnismäßig kurzen Zeit zu vollenden, vorausgesetzt, daß die freie Säure, welche bei der Peptonisierung gebunden wird, immer auf dem normalen Gehalt durch erneuten Zusatz erhalten bleibt. Beim Kochen wird die Lösung des Pepsins nicht getrübt, sie verliert aber ihre verdauende Kraft. Auch durch längere Aufbewahrung unter Alkohol, sowie in Berührung mit stärkeren Säuren oder mit Alkalien verliert das Pepsin seine Wirksamkeit. Die Pepsinwirkung wird ferner verhindert durch die Gegenwart von Alkohol, von Ätzalkalien, Metallsalzen usw. Durch Platinchlorid, Chlornatrium, neutrales und basisches Bleiacetat wird das Pepsin gefällt. Wahrscheinlich nur mechanisch wird es niedergeschlagen, wenn aus seinen Lösungen Calciumphosphat oder Cholesterin gefällt wird. Die Reaktionen der Eiweißstoffe scheinen dem reinen Pepsin zu fehlen. Fäulnis scheint nur von geringem Einfluß auf das Pepsin zu sein.

Der Wert der im Handel befindlichen Pepsine bemißt sich nach ihrer verdauenden bzw. eiweißlösenden Wirkung, welche dieselben bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure auszuüben imstande sind. Das käufliche Pepsin sei ein feines, fast weißes, nicht hygroskopisches Pulver von schwach brotartigem Geruch und süßlichem, hinterher etwas bitterlichem Geschmack, welches sich in der 20fachen Menge Salzsäure von 0,2 Proz. löst. Die guten Handelssorten des Pepsins lösen sich in 50 Tln. Wasser von 25° leicht und mit nur sehr geringer Trübung auf, so daß durch eine 1 cm dicke Schicht der umgeschüttelten Flüssigkeit fett gedruckte Schrift (z. B. die Überschriften der Pharmakopöeartikel) deutlich lesbar ist. Fügt man dieser neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagierenden Lösung noch zwei Tropfen Salzsäure zu, so tritt sofort derartige Klärung ein, daß man die erwähnten Schriftzüge noch durch eine 10 cm dicke Flüssigkeitsschicht deutlich lesen kann. Um die verdauende Kraft zu bemessen, löse man 0,1 g Pepsin in 100 ccm Wasser von 50°, dem 0,5 ccm Salzsäure von 25 Proz. zugesetzt sind, füge dieser Lösung 10 g koagulierten Eiweißes, welches durch ein Sieb, das auf 1 qcm 10 Maschen der Länge und Breite nach enthält, zu grobem Pulver zerrieben ist, zu und lasse das Gemisch unter wiederholtem Umschütteln eine

Stunde (nach der *Pharm. germ. Ed. V* drei Stunden) lang bei 40 bis 45° stehen. Es löse sich hierbei alles Eiweiß bis auf wenige, weißgelbliche Häutchen auf. Zum Vergleich führe man denselben Versuch unter den nämlichen Bedingungen, jedoch unter Anwendung von 0,2 g oder mehr guten Pepsins aus. Zur Gewinnung des koagulierten Eiweißes lege man ein Hühnerei in kochendes Wasser, erhalte dann das Wasser 10 Minuten im Kochen, bringe hierauf das Ei sofort in kaltes Wasser, trenne das koagulierte Eiweiß von der äußeren Haut und dem Eidotter und reibe es durch ein Sieb (s. oben). Um die Menge trockenen Eiweißes zu ermitteln, welche hierbei gelöst ist, sammele man das Ungelöste nach ein- bzw. dreistündiger Digestion auf einem gewogenen Filter, wasche es mit Wasser aus, trockene es dann sofort bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wäge es. Gleichzeitig wird von 10 g des zerriebenen, zu dem Versuche verwendeten Eiweißes ebenfalls durch Austrocknen bei 100° die Trockensubstanz bestimmt. Das in Lösung gegangene Eiweiß ergibt sich dann aus der Differenz dieser beiden Trockensubstanzbestimmungen. Ein Pepsin, von dem 0,1 g 10 g koagulierten Eiweißes unter obigen Bedingungen lösen, wird häufig als ein 100proz., richtiger als ein 1 : 100 wirkendes bezeichnet. Es gibt jedoch Handelspepsine, von denen 0,1 g 100 und mehr Teile koagulierten Eiweißes, bei Gegenwart einer entsprechenden Menge 0,15- bis 0,2 proz. Salzsäure, zu lösen vermögen. Um die verdauende Kraft derartiger stark wirkender Pepsine annähernd zu ermitteln, führe man obigen Verdauungsversuch unter Anwendung von 0,05, 0,01 g oder noch weniger von dem zu prüfenden Pepsin aus.

In ähnlicher Weise ist auch der nach der *Pharm. germ. Ed. V* 2,4 : 100 bereitete Pepsinwein zu prüfen. 5 ccm Pepsinwein sollen unter obigen Bedingungen 10 g koagulierten Eiweißes innerhalb von drei Stunden bis auf wenig weißlichgelbliche Häutchen verdauen. Der Pepsinwein wird bereitet, indem man 24 Tle. Pepsin obiger Qualität mit 20 Tln. Wasser und 20 Tln. Glycerin zu einem dünnen Brei verreibt, diesem 3 Tle. Salzsäure von 25 Proz. zusetzt und die Mischung 24 Stunden unter wiederholtem Umschütteln stehen läßt. Hierauf fügt man 92 Tle. weißen Sirup, 2 Tle. Pomeranzentinktur und 839 Tle. Xereswein zu, läßt absetzen und filtriert.

Das aus dem Magen des Straußes dargestellte Straußpepsin, sowie das aus dem Kropf der Hühner bereitete Ingluvin sind dem gewöhnlichen Pepsin sehr ähnlich.

Der **Pankreassaft**, das Sekret der Bauchspeicheldrüse, besitzt gleichzeitig die Fähigkeit, Eiweißstoffe zu lösen und zu peptonisieren, Stärke in Maltose, Isomaltose und Dextrin zu verwandeln und Fette in Glycerin und Fettsäuren zu spalten. Das Pankreassekret ist kein einheitliches Ferment, sondern setzt sich zusammen 1. aus dem eigentlichen Pankreatin (Myopsin oder Trypsin), einem peptonisierenden Ferment, 2. aus Amylopsin (Pankreasdiastase), einem saccharifizierenden Ferment, und 3. aus Steapsin (Lipase), einem die Fette und die Lecithine zerlegenden Ferment. Die Wirksamkeit des Pankreassaftes der verschiedenen Tiere ist nach den verschiedenen Richtungen hin eine sehr verschiedene. Am gleichartigsten scheint das Schweinepankreas zu wirken. Zur Gewinnung des normalen Bauchspeichels bedient man sich der Anlegung von Fisteln, aus welchen direkt oder durch eingelegte Kanülen das Sekret aufgesammelt wird. Das normale Bauchspeicheldrüsensekret ist klar, farblos, geruchlos, von sirupartiger Konsistenz und schwach alkalischer Reaktion. Es erstarrt beim Stehen gallertartig; beim Erhitzen koaguliert es. Starke Mineralsäuren bewirken ebenfalls Koagulation, während Essigsäure, Milchsäure, sehr verdünnte

Salzsäure und Ätzalkalien keine Fällung hervorrufen. Durch Alkohol entsteht ein Niederschlag.

Zur Darstellung des Pankreatins zerkleinert und zerreibt man das Pankreas eines frisch geschlachteten Tieres (am besten Schweines), nachdem das anhaftende Fett und die umgebenden Häute möglichst entfernt sind, versetzt die breiige Masse mit Wasser, preßt sie aus und versetzt die kolierte Flüssigkeit mit Alkohol. Der Niederschlag wird alsdann gesammelt, mit Dextrin oder Milchzucker vermischt und bei mäßiger Wärme getrocknet. Auch durch Verdunsten des wässerigen Pankreasauszuges auf flachen Gefäßen, bei einer 40^0 nicht übersteigenden Temperatur, am geeignetsten im Vakuum, kann das Pankreatin gewonnen werden. In letzterem Falle bleibt das Pankreatin als eine gelbliche, eigentümlich fleischartig riechende Masse zurück, welche größtenteils in Wasser löslich ist.

Reiner wird das Pankreatin nach Kühne erhalten, wenn man obige Alkoholfällung in Wasser von 0^0 auflöst, nach dem Filtrieren abermals mit absolutem Alkohol fällt und den Niederschlag von neuem in Wasser löst. Durch Zusatz von 1 Proz. Essigsäure scheidet sich aus letzterer Lösung ein Eiweißstoff: Leukoid, aus. Das Filtrat hiervon, abermals mit Alkohol gefällt, liefert noch ein unreines Pankreatin, welches nur durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällen durch Alkohol, schließlich durch Dialyse und Fällung der im Dialysator verbleibenden wässerigen Lösung mit Alkohol vollständig gereinigt werden kann. Durch Verdunsten der wässerigen Lösung des derartig gereinigten Pankreatins im Vakuum oder unter $+40^0$ resultiert eine blaß strohgelbe, durchsichtige, elastische Masse, welche leicht löslich in Wasser, jedoch unlöslich in Glycerin ist. Das weniger reine Pankreatin ist in Glycerin löslich. Durch Aufkochen der wässerigen Lösung wird das Pankreatin zersetzt. Die wässerige Lösung dieses Pankreatins verdaut Fibrinflocken fast momentan, unter successiver Bildung von Albumosen, Pepton, Leucin, Tyrosin und anderer Verbindungen. Das Pankreatin übt diese Wirkung im Gegensatz zu dem Pepsin, welches nur in saurer Lösung verdauend wirkt, jedoch nur in neutraler oder schwach alkalischer Lösung (s. S. 2112).

Die *Massa pancreatica Engesser* besteht aus gepulverter Pankreasdrüse, das *Pancreatinum glycerinatum* aus einem Glycerinauszug desselben.

Der Wert der im Handel befindlichen Pankreaspräparate bemißt sich nach ihrer fermentierenden Kraft. 0,1 g guten Pankreatins, gelöst in 50 g Wasser, sollen bei 40^0 10 g koaguliertes, durch ein 1 mm weites Sieb zerriebenes Eiweiß innerhalb von 6 Stunden nahezu lösen und einen aus 30 g Stärke und 500 g Wasser bereiteten Kleister bei 40^0 innerhalb 15 bis 20 Minuten vollständig verflüssigen und in eine leicht filtrierbare, glycosereiche Flüssigkeit verwandeln. Obige Mischungen sind durch zeitweiligen Zusatz von etwas Natriumbicarbonatlösung stets neutral oder schwach alkalisch zu halten.

Als **Ptyalin** bezeichnet man das Ferment des menschlichen Speichels, welches die Fähigkeit besitzt, Stärke und Glycogen in Maltose und Isomaltose zu verwandeln (s. S. 924). Man erhält es, wenn man frischen gemischten menschlichen Speichel mit Phosphorsäure stark ansäuert, die Mischung mit Kalkwasser bis zur schwach alkalischen Reaktion versetzt und den aus Calciumphosphat, den mechanisch niedergerissenen Eiweißstoffen und dem Ptyalin bestehenden Niederschlag mit Wasser auszieht. Aus dieser wässerigen Lösung scheidet Alkohol das Ptyalin in zarten, weißen Flocken ab (Cohnheim).

Das **Labferment**, Chymosin, wird von der gesunden Magenschleimhaut des Menschen, des Kalbes, des Schafes und wahrscheinlich auch anderer Säugetiere, neben Pepsin, sezerniert. Zum Teil scheint es hierbei erst durch

Einwirkung von Säure aus einem besonderen Zymogen (Fermentbildner) zu entstehen. Das Labferment, dessen Kenntnis eine sehr lückenhafte ist, wird gewöhnlich durch Extraktion des zerkleinerten Kälbermagens gewonnen. Durch Erhitzen dieser Lösung, besonders bei Gegenwart von etwas Säure, wird das Ferment zerstört. Im reinen Zustande soll es nicht die Reaktionen der Eiweißstoffe liefern. Über die Wirkungsweise des Labfermentes s. S. 2084.

Labessenz, *Liquor seriparus.* Zur Darstellung der Labessenz eignen sich nach Soxhlet nur Labmagen von Saugkälbern, die zur Vermeidung von Gallertbildung im aufgeblasenen Zustande zuvor möglichst rasch an der Luft getrocknet sind. Von diesen, wenn möglich 3 Monate lang, aufbewahrten Magen wird der faltenlose Teil (das sich verjüngende Ende desselben) von der eingeschnürten Stelle an als fermentarm beseitigt. 100 g der zerkleinerten getrockneten Labmagen werden dann mit einer Lösung von 50 g Kochsalz und 40 g Borsäure in 1000 g Wasser, unter zeitweiligem Umschütteln, 5 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert, die Flüssigkeit hierauf noch mit 50 g Kochsalz versetzt und nach dem Absetzen filtriert. Es resultiert hierbei eine Flüssigkeit, von der anfänglich 1 ccm (nach Verdünnung mit 50 ccm Wasser) 18 000 ccm Milch von 35^0 innerhalb von 40 Minuten koaguliert. Nach Verlauf von 2 Monaten findet unter diesen Bedingungen nur noch eine Koagulation von 10 000 ccm Milch in 40 Minuten oder von 1000 ccm Milch in 5 Minuten statt.

VI. Toxalbumine.

Als „Toxalbumine" mögen im nachstehenden eiweißartige Stoffe von starker physiologischer Wirksamkeit zusammengefaßt werden, welche zum Teil im pflanzlichen und tierischen Organismus fertig gebildet vorkommen, zum Teil als Stoffwechselprodukte pathogener Mikroorganismen anzusehen sind. Die chemische Kenntnis dieser im reinen Zustande kaum isolierten Toxalbumine ist vorläufig noch eine sehr lückenhafte.

Abrin ist das Toxalbumin der Samen von *Abrus precatorius*, der Jequiritisamen. Zu dessen Darstellung werden die von der Schale befreiten, zerkleinerten Samen mit Kochsalzlösung von 4 Proz. extrahiert, die filtrierte, im Vakuum konzentrierte Lösung wird alsdann mit Essigsäure angesäuert und das Abrin durch Zusatz von Chlornatrium gefällt. Die ausgeschiedene Masse wird schließlich durch Dialyse gereinigt (s. Ricin). Amorphes, gewöhnlich stark aschehaltiges, dem Ricin ähnliches, jedoch damit nicht identisches Pulver von stark giftigen Eigenschaften (Kobert, Hellin).

Ricin. Als „Ricin" bezeichnen Kobert und Stillmark den toxisch wirkenden, 2,8 bis 3 Proz. derselben betragenden Bestandteil der Ricinussamen, von *Ricinus communis*. Das Ricin soll ein Eiweißstoff sein, der zur Gruppe der ungeformten Fermente gehört.

Zur Darstellung des Ricins werden enthülste, frische, zuvor stark ausgepreßte Ricinussamen zerrieben und im Perkolator mit Chlornatriumlösung von 10 Proz. erschöpft. Das filtrierte Perkolat wird alsdann gleichzeitig mit Magnesiumsulfat und Natriumsulfat bei Zimmertemperatur gesättigt und hierauf kalt gestellt. Der gebildete weiße Niederschlag wird sodann von den ausgeschiedenen Salzen abgeschlämmt, gesammelt und unausgewaschen in einen Dialysatorschlauch aus Pergamentpapier gebracht. Letzterer wird zunächst 3 Tage lang in gewöhnliches, hierauf 3 Tage lang in destilliertes, oft zu wechselndes Wasser gehängt. Der Inhalt des Schlauches, welcher sich fest an die Wandungen ansetzt, ist mehrmals täglich abzukratzen, und,

falls sich die Poren des Schlauches verstopfen, in einen neuen Schlauch zu bringen. Die Temperatur ist so kühl zu halten, daß keine Fäulnis eintritt. Am Ende des Dialysationsprozesses trocknet man die restierende Masse über Schwefelsäure im Vakuum.

Das Ricin bildet zerrieben ein weißes, geruchloses, aschehaltiges, stark giftig wirkendes Pulver, welches sich leicht in Kochsalzlösung von 10 Proz. löst. Letztere Lösung gibt die Reaktionen der Eiweißkörper.

In den Ricinussamen findet sich auch ein fettspaltendes Ferment, eine Lipase, welches zur technischen Darstellung des Glycerins (s. S. 298) Verwendung findet. Ähnlich wirkende Lipasen sind auch in anderen Samen und in der Kokosnuß enthalten.

Phasin ist ein in den Sojabohnen (*Glycine Soja*) und den Schminkbohnen (*Phaseolus vulgaris*) enthaltenes, dem Ricin ähnliches, jedoch nicht direkt toxisch wirkendes Enzym (Wienhaus).

Als **Robin** wird das in der Rinde von *Robinia Pseudacacia,* als Crotin (s. S. 734) das in den Samen von *Croton tiglium* enthaltene, stark giftige Toxalbumin bezeichnet (Kobert). Abrin, Ricin, Robin und Crotin faßt Kobert als pflanzliche Agglutinine, d. h. als Stoffe zusammen, welche die roten Blutkörperchen zur Verklebung und Ausfällung bringen. Abrin, Ricin und Crotin bewirken auch ein Gerinnen der Milch.

Über die Toxalbumine, welche im Schlangengift und im Gifte der Spinnen enthalten sind, ist vorläufig wenig bekannt (s. S. 1848).

Tuberculin. Das ursprüngliche, von Koch zur Bekämpfung der Tuberkulose empfohlene Tuberculin bestand aus einer mit 40 bis 50 Proz. Glycerin versetzten Reinkultur der Tuberkelbazillen, aus welcher letztere, nach ihrer Abtötung durch Erhitzen auf 70 bis 100°, unter Anwendung von Tonfiltern, möglichst entfernt waren. Eine derartige Flüssigkeit enthielt als wirksames Prinzip das Stoffwechselprodukt der Tuberkelbazillen, ein Toxalbumin von großer Giftigkeit, neben Mineralsalzen, Farbstoffen und Extraktivstoffen, welche dem Nährboden der Bazillen entstammten. Das Tuberculin unterscheidet sich von den eigentlichen Toxalbuminen durch seine Beständigkeit bei höheren Temperaturen. In seinen Reaktionen stellt es sich den Eiweißkörpern zur Seite. Um obiges Tuberculin weiter zu reinigen, fällte Koch dessen Lösung mit absolutem Alkohol und wusch den gebildeten Niederschlag wiederholt mit Alkohol von 60 Proz., dem schließlich eine geringe Menge Kochsalzlösung zugefügt wurde. Durch Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure resultierte hierbei ein hellgraues, in Wasser und in verdünntem Alkohol lösliches Pulver: gereinigtes Tuberculin.

Eine andere Reinigungsmethode des Tuberculins wandte Klebs insofern an, als er die in dem Rohtuberculin enthaltenen alkaloidartigen Stoffe durch Platinchlorid oder andere Agenzien abschied. Hierbei wird das Tuberculin zwar mit ausgefällt, jedoch kann es diesen Niederschlägen durch Wasser wieder entzogen und aus letzteren Lösungen dann durch Alkohol von neuem abgeschieden werden: Tuberculoidin. Auch durch Dialyse ist versucht worden, die in dem Rohtuberculin enthaltenen Fremdkörper zu entfernen: Tuberculinsäure, Tuberculinose.

Das nach der *Pharm. germ. Ed. IV* und *V* offizinelle *Tuberculinum Kochii*, Alt-Tuberculin, wird aus glycerinhaltigen Fleischbrühekulturen der Tuberkelbazillen durch Eindampfen auf ein Zehntel und darauf folgendes Filtrieren erhalten. Dieses Tuberculin, welches eine klare, braune, 40 Proz. Glycerin enthaltende Flüssigkeit bildet, unterliegt der staatlichen Kontrolle. Aus diesem flüssigen Tuberculin wird auch ein festes Präparat, Trocken-

tuberculin, als grauweißes, in Wasser leicht lösliches Pulver dargestellt, welches ebenfalls der staatlichen Kontrolle unterliegt.

Tuberculin T. R. (Neues Tuberculin) wird dargestellt, indem man 1 g scharf getrockneter und sehr fein pulverisierter Tuberkelbazillen mit 100 ccm sterilem Wasser anreibt und das Gemisch alsdann zentrifugiert. Hierbei resultiert eine Flüssigkeit T. O. und ein unlöslicher Rückstand T. R. I. Letzterer wird getrocknet, pulverisiert und von neuem in obiger Weise behandelt. Nach 2- bis 3 maliger Wiederholung dieser Operationen geht das Ausgangsmaterial fast vollständig in Lösung. Die gesamten Lösungen werden hierauf vereinigt, mit etwas Glycerin und Formaldehydwasser versetzt, bis 1 ccm des fertigen Tuberculins T. R. die wirksame, d. h. immunisierende Substanz von 0,01 g getrockneter Tuberkelbazillen enthält.

Neu-Tuberculin Koch besteht aus einer Emulsion von gepulverten Tuberkelbazillen in Wasser und Glycerin, von der 1 ccm 0,005 g gepulverter Tuberkelbazillen enthält.

Tuberculinalbumose wird durch Fällen des Rohtuberculins mit Ammoniumsulfat, Auswaschen des Niederschlages mit Ammoniumsulfatlösung, Dialysieren der Lösung desselben in chloroformhaltigem Wasser und Fällen der schwefelsäurefreien Lösung mit absolutem Alkohol gewonnen. Nach dem Abpressen dieser Fällung und Trocknen derselben bei 50 bis 60^0 soll dieses Präparat fünfmal so stark wirken, wie das Reintuberculin-Koch (Witte).

Tuberculinin ist eine aus Tuberkelbazillen dargestellte, alkaloidhaltige Substanz, die in mikroskopisch kleinen Nadeln kristallisiert. Die Ausbeute soll 0,06 bis 0,1 Proz. betragen. Das Tuberculinin besitzt toxische Eigenschaften. In ätherischer Lösung liefert es mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure zunächst eine rote, später eine violette Färbung. Durch Oxydation mit Calciumpermanganat soll es in Antituberculinin verwandelt werden, welches die Wirkung des Tuberculinins aufhebt (M. G. Bandrau).

Über sonstige Tuberculinpräparate s. Pharm. Zentralh. 1909, S. 949 f.

Antidiphtherin-Klebs ist das Stoffwechselprodukt der Diphtheriebazillen. Seine Darstellung basiert im allgemeinen auf demselben Prinzip, wie die des Tuberculins. In flüssigem Nährmedium gezüchtet, setzen sich die Reinkulturen der Diphtheriebazillen nach einiger Zeit in Gestalt von zusammenhängenden Flocken zu Boden. Sie werden dann gesammelt, mit Glycerin von 20 Proz. extrahiert und durch Zusatz von etwas Orthokresol getötet. Das Antidiphtherin dient zum Aufpinseln auf die erkrankten Stellen des Gaumens und des Rachens.

Als Malleïn wird ein aus Reinkulturen des *Bacillus malleï* (Rotzbazillus) bereitetes Präparat bezeichnet, welches als diagnostisches Mittel zur Feststellung der Rotzkrankheit der Pferde dient. Dasselbe wird aus Reinkulturen in einer ähnlichen Weise gewonnen, wie das Tuberculin (Adamkiewicz).

Diphtherieheilserum, Diphtherie-Antitoxin-Behring, *Serum antidiphthericum.* Zur Herstellung dieses Präparates werden junge, gesunde Pferde im Laufe von 4 bis 6 Monaten durch Einspritzung von successive gesteigerten Dosen von Diphtheriegiftlösung (filtrierter, sterilisierter, alter Bouillonkulturen des Diphtheriebazillus) gegen das Diphtherietoxin zunächst immun gemacht. Durch diese Behandlungsweise findet eine stetige Anreicherung an Diphtherieantitoxin in dem Blute dieser Tiere statt. Ist der gewünschte Antitoxingehalt des Blutes erreicht, so werden der Vena jugularis 1 bis 3 Liter Blut durch Kanülen entnommen, letzteres in sterilisierten Maßzylindern aufgefangen

und sofort 12 bis 14 Stunden lang auf 0° abgekühlt. Das hierdurch abgeschiedene klare Blutserum, welches das Diphtherie-Antitoxin enthält, wird alsdann abgegossen, hierauf mit 0,5 Proz. Phenol oder Orthokresol versetzt, auf Antitoxinwert und Sterilität durch Tierversuche geprüft und schließlich in kleine Flaschen abgefüllt. Eine weitere Entnahme von Blut findet dann je nach etwa 8 Tagen noch 2- bis 3mal, ohne erneute Einspritzung von Diphtherietoxin, statt. Hierauf muß dann, zur Erzeugung neuer Mengen von Diphtherietoxin, wieder eine mehrwöchentliche Einspritzung von Diphtherietoxinlösung bei den betreffenden Pferden stattfinden.

Als Maßstab für die Immunisierungseinheiten (I.-E.) des Diphtherieheilserums dient eine durch Bouillonkultur gewonnene Diphtherietoxinlösung, von der 0,01 ccm ein Meerschweinchen von 0,5 kg Gewicht innerhalb von 5 Tagen zu töten vermögen. Von diesem Normalgifte wird 1 ccm durch 0,1 ccm des Normal-Diphtherieheilserums unschädlich gemacht. Ein Diphtherieheilserum, von dem 1 ccm ausreicht, um 200 ccm Normal-Diphtherietoxinlösung zu paralysieren, würde somit 200 Antitoxin-Normaleinheiten oder Immunisierungseinheiten im Cubikcentimeter enthalten, würde somit 200fach normal sein. Die Wirksamkeit und die Konzentration des käuflichen Diphtherieheilserums ist nur durch Tierversuche zu konstatieren. Die käuflichen Präparate, welche zum Teil in flüssiger, zum Teil in fester Form in den Handel gebracht werden, stehen unter staatlicher Kontrolle.

Nach Ehrlich produziert der Diphtheriebacillus 2 Arten von Giftsubstanzen in etwa gleicher Menge, die Toxine und die Toxone, welche beide durch Diphtherie-Antitoxin (Heilserum) unschädlich gemacht werden. Die Toxine (vielleicht auch die Toxone) sind keine einheitliche Substanzen, sondern zerfallen nach ihrer Bindungsfähigkeit gegen das Antitoxin in absteigender Reihe in Proto-, Deutero- und Tritoxine. Die Bindungsfähigkeit des am schwächsten wirkenden Tritoxins ist gegen Antitoxin jedoch immer noch erheblich stärker als die der Toxone. Jede Toxinart besteht weiter zu gleichen Teilen aus zwei Modifikationen, die sich dem Antitoxin gegenüber zwar gleich, in der Beständigkeit aber verschieden verhalten.

Nach Arrhenius und Madsen wird bei der Einwirkung des Antitoxins auf das Toxin nicht eine bestimmte Menge des einen durch eine bestimmte Menge des anderen vollständig gebunden, vielmehr ist zur gänzlichen Aufhebung der Toxinwirkung ein Überschuß von Antitoxin erforderlich. Bei der Einwirkung des Antitoxins auf das Toxin tritt ein Gleichgewichtszustand zwischen Toxin, Antitoxin und ihrem Neutralisationsprodukt ein, ähnlich wie es bei einer schwachen Säure, einer schwachen Base und deren Salzen der Fall ist.

Das in dem Heilserum enthaltene Antitoxin läßt sich aus seiner Lösung durch Sättigung derselben mit Magnesiumsulfat oder Ammoniumsulfat abscheiden. Die hierdurch erzielten Niederschläge können durch Dialyse weiter gereinigt werden.

Tetanus-Antitoxin ist ein gegen Starrkrampf angewendetes Heilserum, dessen Bereitung aus dem Blutserum von Pferden, die gegen das Tetanusgift immunisiert sind, auf ähnlichem Prinzip beruht, wie die des Diphtherieheilserums (Behring). Das Tetanus-Antitoxin, welches unter staatlicher Kontrolle steht, wird in fester und in flüssiger Form in den Handel gebracht. Zur Wertbemessung desselben dient ein im Institut für experimentelle Therapie in Frankfurt a. M. aufbewahrtes Tetanusserum, für welches 100 Antitoxineinheiten: A. E., in 1 g enthalten, angenommen werden. Bei den im Handel befindlichen Präparaten beträgt der Mindestgehalt an A. E. für 1 g der flüssigen 4, für 1 g des festen 40.

Nach Ehrlich besteht das Tetanusgift aus zwei Stoffen, dem Tetanusspasmin, welches die Erscheinungen der tetanischen Kontraktur hervorruft, und dem Tetanolysin, welches hämolytisch (die Blutkörperchen auflösend) wirkt.

Tetanus-Toxalbumin ist der stark giftige Bestandteil der Tetanuskulturen. Weißes, amorphes Pulver.

Auch gegen zahlreiche andere Infektionskrankheiten werden durch die moderne Serumtherapie entsprechende Serumpräparate zur arzneilichen Anwendung gebracht, wie gegen Krebs, Cholera, Pest usw.

Das Cancroin-Adamkiewicz, welches vorübergehend zur Beseitigung von Carcinomen empfohlen wurde, war kein direktes Bakterienprodukt, sondern nur eine wässerige Lösung von Neurin (s. S. 774), die etwas Phenol und Citronensäure enthielt.

Das Nastin, welches von D. Deyke zur Bekämpfung der Lepra empfohlen ist, besteht aus einem neutralen Fettsäure-Glycerinester, der durch Alkohol von 98 Proz. den Kulturen von *Streptothrix leproides* entzogen wird. Nastin bildet eine weiße, kristallisierende Masse, die bei 47 bis 49^0 schmilzt. Tuberkelnastin wird in ähnlicher Weise aus Tuberkelbazillen extrahiert.

Peptone.

Peptone werden die wasserlöslichen Produkte genannt, in welche sämtliche Eiweißstoffe durch die Einwirkung des Magensaftes, der salzsäurehaltigen Lösung des Pepsins, des Pankreatins, des Papains und vielleicht noch anderer Fermente bei 35 bis 40^0 übergeführt werden. Allem Anschein nach liefern die verschiedenen Eiweißstoffe auch verschiedene, wenn auch in ihren wesentlichsten Eigenschaften übereinstimmende Peptone, wobei jedoch nicht außer acht zu lassen ist, daß auch die Eigenschaften und die Zusammensetzung eines und desselben Peptons mehr oder minder verändert werden kann, je nachdem das betreffende Ferment längere oder kürzere Zeit darauf einwirkt. Der Bildung der Peptone aus Eiweißstoffen scheint die Bildung von Acidalbuminen oder Syntoninen (s. S. 2089) vorauszugehen, die dann ihrerseits durch Aufnahme von Wasser, durch Hydratation, allmählich in Peptone verwandelt werden. Als Zwischenglieder zwischen den Eiweißstoffen und den Peptonen sind die Albumosen (s. S. 2083) zu betrachten. Peptone können auch bei der hydrolytischen Zersetzung der Eiweißstoffe durch Säuren und Alkalien, sowie bei der Fäulnis derselben gebildet werden. In ihrer Zusammensetzung weichen die Peptone von der des Eiweißstoffes, aus welchem sie gebildet wurden, insofern ab, als sie weniger Kohlenstoff (47 bis 49 Proz.) enthalten. Sie scheinen die geeignete Form zu sein, in welcher die an und für sich undiffundierbaren Eiweißstoffe infolge des Verdauungsprozesses in die zirkulierenden Säfte des menschlichen oder tierischen Organismus gelangen, um dort unmittelbar wieder in eigentliche Eiweißkörper zurückverwandelt zu werden. Die Rückverwandlung von Pepton in Eiweiß wird auch durch wasserentziehende Agenzien bewirkt. Es ist jedoch unentschieden, ob das aus einem bestimmten Eiweißstoff, z. B. aus dem Albumin oder aus Fibrin, entstehende Pepton ein chemisches Individuum oder ein Gemisch mehrerer Verbindungen ist.

Die verschiedenen, nach ihrer Abstammung und nach Art des zur Umwandlung angewendeten Fermentes als Albumin-, Fibrin-, Caseïn-, Fleischpepton bzw. als Pepsin-, Pankreas-, Papainpepton unterschiedenen Peptone stimmen darin überein, daß sie in Wasser und in verdünntem Alkohol leicht löslich sind und beim Verdunsten ihrer Lösungen

als amorphe, hornartige, hygroskopische Masse zurückbleiben. In starkem Alkohol und in Äther sind sie unlöslich. Aus neutraler wässeriger Lösung werden daher die Peptone durch starken Alkohol in Gestalt von zusammenfließenden Flocken gefällt, welche jedoch auch nach langer Aufbewahrung unter Alkohol ihre Löslichkeit in Wasser nicht verlieren. Die wässerigen Lösungen der Peptone diffundieren im Gegensatz zu den Eiweißstoffen leicht durch tierische, schwer durch pflanzliche Membran. Die Peptonlösungen lenken den polarisierten Lichtstrahl nach links ab, jedoch ist die Ablenkung für Peptone verschiedenen Ursprungs eine verschieden starke. Durch Kochen werden die Peptonlösungen nicht koaguliert; durch mehrstündiges Erhitzen von trockenem Eiweißpepton wird jedoch eine Substanz gebildet, welche die Reaktionen der Hemialbumose gibt. Durch Ammoniumsulfat und durch die Neutralsalze der Alkalimetalle werden die Peptone aus ihren Lösungen nicht gefällt, ebensowenig rufen Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Essigsäure weder in der Kälte, noch in der Wärme eine Fällung hervor. Auch Essigsäure und Ferrocyankalium bewirken keinen Niederschlag. Metaphosphorsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure (bei Gegenwart von freien Säuren), Gerbsäure, Pikrinsäure, Quecksilberchlorid, Quecksilberoxydnitrat, Quecksilberjodid-Jodkalium, Goldchlorid, Platinchlorid, Silbernitrat und wenig Ammoniak, Bleiacetat und Ammoniak rufen in Peptonlösung Fällungen hervor. Mit Eisenoxydsalzen geben sie in verdünnten Lösungen keinen Niederschlag; Bleiessig veranlaßt eine Trübung oder Fällung. Fügt man zu einer Peptonlösung zunächst Natronlauge und dann tropfenweise unter Umschütteln Kupfersulfatlösung von 2 Proz. zu, so nimmt die Mischung, ähnlich wie bei den Eiweißstoffen (s. S. 2067), zunächst eine rosa, dann eine violette Farbe an: Biuret-, Alkophyrreaktion —. Diese Reaktion ist ähnlich der eigentlichen Biuretreaktion (s. S. 852), jedoch nicht damit identisch.

Die Anschauungen über den Verlauf des Verdauungsprozesses der Eiweißstoffe und über die Natur der dabei auftretenden Verbindungen sind zurzeit noch geteilt. Nach Schützenberger und nach Kühne liefert das Eiweiß, wenn es der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren oder von Enzymen ausgesetzt wird, als Spaltungsprodukte zwei Hauptgruppen von neuen Eiweißstoffen, die Antigruppe und die Hemigruppe, von denen sich die erstere durch größere Widerstandsfähigkeit auszeichnet, als die letztere. Dem entsprechend nimmt Kühne auch zwei Hauptgruppen von Albumosen, Antialbumosen und Hemialbumosen, und zwei Hauptgruppen von Peptonen, Antipeptone und Hemipeptone, an. Bei der Pepsinverdauung entsteht nach Kühne, außer verschiedenen Albumosen, ein Gemenge von Anti- und Hemipepton: Amphopepton genannt. Bei der Verdauung mit Pankreatin werden zunächst ebenfalls Albumosen und hieraus Peptone gebildet, jedoch soll bei weiterer Einwirkung das Hemipepton alsbald in Leucin, Tyrosin usw. gespalten werden, während das Antipepton unverändert bleibt. Bei genügend langer Pankreasverdauung soll nach Kühne somit nur ein Pepton, das Antipepton resultieren. Nach Kutscher ist die Beständigkeit des Antipeptons jedoch nur eine relative, da es bei längerer Einwirkung von Pankreatin auch in einfachere Verbindungen, wie Lysin, Arginin, Histidin usw., gespalten wird. Die Eiweißstoffe werden somit durch Pankreatin, bei genügend langer Einwirkung, schließlich in dieselben Produkte zerlegt, wie durch Mineralsäuren (s. S. 2065). Jedenfalls hat sich die frühere Anschauung, daß bei der Pepsinverdauung der Eiweißstoffe nur Albumosen und Peptone gebildet werden, als unhaltbar erwiesen, da hierbei gleichzeitig Verbindungen entstehen, welche nicht aussalzbar sind, die Biuretreaktion nicht geben und nur

teilweise durch Phosphowolframsäure gefällt werden. Es scheint daher, als ob schon bei dem Beginn der Verdauung eine Spaltung des Eiweißmoleküls in mehrere Komplexe stattfindet. Bei der Verdauung durch Pankreas-Trypsin werden nach E. Fischer und Abderhalden auch Polypeptide (s. S. 2067) gebildet, welche einer weiteren Einwirkung des Trypsins widerstehen, durch Einwirkung von Säuren dagegen weiter in Amidosäuren zerlegt werden können. Ähnliches vollzieht sich auch bei der Pepsinverdauung, welche sich etwas langsamer abwickelt als die Trypsinverdauung und weniger weit vorschreitet als letztere.

Einige Eiweißstoffe, die Glycoproteide (Mucin und verwandte Stoffe), liefern bei der Spaltung, außer der Anti- und Hemigruppe, noch eine dritte Gruppe, eine Kohlehydratgruppe, aus der bei weiterer Zersetzung, neben anderen Stoffen, Glucosamin, Glucose usw. resultiert.

Ob im pathologischen Harn echtes Pepton vorkommt, ist unentschieden. Bei den als „Harnpeptone" bezeichneten Verbindungen dürfte es sich wohl im wesentlichen um Deuteroalbumose (s. S. 2083) handeln. Für den Nachweis dieser „Peptone" im Harn ist es erforderlich, daß derselbe frei von Eiweiß (s. S. 2079) und von größeren Mengen von Mucin ist (durch Essigsäure nicht getrübt wird, s. S. 891 und 2079). Zur Entfernung des Eiweißes (und gleichzeitig auch des Mucins) versetzt man 500 ccm des zu prüfenden Harns in einer geräumigen Porzellanschale mit 10 ccm einer kalt gesättigten Lösung von Natriumacetat und alsdann tropfenweise mit so viel konzentrierter Eisenchloridlösung, daß die Flüssigkeit eine dunkel blutrote Farbe annimmt, fügt hierauf so viel Natronlauge zu, daß nur noch eine sehr schwach saure Reaktion verbleibt, kocht dann auf und filtriert. Das Filtrat darf, mit Essigsäure und Ferrocyankalium versetzt, weder eine weißliche Trübung, noch eine blaue Färbung geben.

Ist der zu prüfende Harn nur mucinhaltig, so versetze man ihn mit so viel Bleiessig, daß ein dichter, flockiger Niederschlag entsteht, und filtriere alsdann.

Um sich überhaupt von der Anwesenheit von Peptonen zu überzeugen, versetze man eine Probe des eiweiß- und mucinfreien Harns mit $^1/_5$ Vol. Essigsäure und dann mit Phosphowolframsäurelösung (s. unten). Bleibt die Lösung auch nach längerem Stehen völlig klar, so ist der Harn peptonfrei; tritt dagegen sofort oder nach 10 Minuten eine milchige Trübung ein, so kann der Harn Pepton enthalten. In letzterem Fall versetzt man den eiweiß- und mucinfreien Harn (etwa 500 ccm) mit $^1/_{10}$ Vol. konzentrierter Salzsäure, fügt alsdann so viel von einer sauren Lösung von Phosphowolframsäure[1]) zu, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und filtriert sofort die entstandene Fällung ab. Der Niederschlag wird hierauf mit verdünnter Schwefelsäure (von 3 bis 5 Proz. H^2SO^4) ausgewaschen, noch feucht mit überschüssigem, festem Barythydrat innig verrieben, mit wenig Wasser bei gelinder Wärme digeriert, bis die anfängliche Grünfärbung in ein reines Gelb übergegangen ist, und die Mischung schließlich filtriert. Das Filtrat dient alsdann zur Anstellung der Alkophyrreaktion (s. oben). Zu diesem Zweck kann man entweder den überschüssigen Baryt erst mit Schwefelsäure unter Vermeidung eines Überschusses ausfällen, das Filtrat einengen und dann mit Natronlauge und Kupfersulfatlösung prüfen (s. oben), oder, was kürzer ist, man fügt zu dem barythaltigen Filtrat direkt einige Tropfen verdünnter Kupfersulfat-

[1]) Die Phosphowolframsäurelösung wird bereitet, indem man 200 g käuflichen wolframsauren Natriums und 120 g phosphorsauren Natriums in 1000 ccm Wasser löst und diese Lösung mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt.

lösung, filtriert nach dem Umschütteln und betrachtet das Filtrat in 4 bis 5 cm dicker Schicht. Rosenrote oder violette Färbung zeigt die Gegenwart von Pepton an. Auch durch Millonsches Reagens läßt sich in dem eiweiß- und mucinfreien Filtrat das Pepton durch die bereits in der Kälte auftretende Rotfärbung nachweisen (Hofmeister).

Nach Salkowski läßt sich das Pepton im Harn auch in folgender Weise nachweisen: 50 ccm Harn werden, nach Zusatz von 5 ccm Salzsäure von 25 Proz., mit Phosphowolframsäure ausgefällt und die Mischung erhitzt, bis sich der Niederschlag in eine harzige Masse verwandelt hat. Die überstehende Flüssigkeit wird hierauf möglichst vollständig abgegossen, die Harzmasse zweimal mit Wasser abgewaschen und dann in 8 ccm Wasser unter Zusatz von 0,5 ccm Natronlauge von 1,16 spez. Gew. gelöst. Die erhaltene, blau gefärbte Lösung wird hierauf auf dem Drahtnetz erwärmt, bis sie schmutzig graugelb oder gelb geworden ist, nach dem Erkalten filtriert (F) und tropfenweise mit Kupfersulfatlösung von 2 Proz. versetzt: Alkophyrreaktion —. Da urobilinreiche Harne (s. S. 878) auch die Biuretreaktion liefern, so ist die Lösung (F) vor dem Kupfersulfatzusatz davon zu befreien. Man säuere hierzu die Lösung (F) mit Salzsäure schwach an, schüttele sie mit Chloroform, worin sich das Urobilin löst, aus und führe dann erst die Biuretreaktion aus. Eiweiß oder viel Schleim enthaltende Harne müssen vor der Prüfung davon, wie oben angegeben, befreit werden.

Das aus Fleisch, Eiweiß, Caseïn und Fibrin bereitete Pepton findet wegen seiner leichten Verdaulichkeit als Nahrungsmittel für Kranke, sowie zu Klystieren Verwendung. Die käuflichen Peptone, welche gewöhnlich durch Pepsinverdauung der betreffenden Eiweißstoffe dargestellt sind, enthalten Albumosen, Amphopepton und andere lösliche Stoffe meist in sehr wechselnden Mengenverhältnissen. Einige Handelspeptone werden auch durch Verdauung von Fleisch mit Pankreatin oder mit Papayotin, sowie durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Fleisch, dem eine geringe Menge Salzsäure zugesetzt ist, dargestellt.

Peptonum carneum. Um Pepton aus Fleisch darzustellen, verwandle man 1000 Tle. fett- und knochenfreien Muskelfleisches (vom Rind) durch Zerhacken in eine möglichst feine, gleichartige Masse, füge 2000 Tle. Wasser, 30 Tle. Salzsäure von 25 Proz. und 5 Tle. offizinellen Pepsins zu und überlasse die Mischung bei 35 bis 40° so lange sich selbst (2 bis 3 Tage), bis die Muskelfaser gelöst ist. Die kolierte Flüssigkeit wird hierauf genau mit Natriumcarbonatlösung neutralisiert, eine kurze Zeit auf 100° erhitzt, nach dem Absetzen abermals koliert oder nach Zusatz von etwas Alkohol filtriert und die klare Flüssigkeit bei mäßiger Wärme bis zum Sirup eingeengt. Ein ähnliches Peptonpräparat scheint das Wittesche Pepton zu sein.

Das im Handel befindliche Sandersche Pepton soll aus Ochsenfleisch durch künstliche Verdauung mittels Ochsenpankreas dargestellt werden. Das Kochsche und das früher Kemmerichsche, jetzt Liebigsche Fleischpepton, welche reich an Albumosen sind und in dem hohen Gehalt an Extraktivstoffen an das Fleischextrakt erinnern, werden durch Einwirkung von überhitztem Wasserdampf auf Ochsenfleisch dargestellt. Um ähnliche Produkte handelt es sich auch bei den als Bovril, Toril und Somagen bezeichneten Präparaten.

Peptonum carnatum, Fibrinpepton mit Fleischextrakt. Zur Darstellung von Fibrinpepton bringe man 100 Tle. frischen, gewaschenen Blutfibrins mit 500 Tln. Wasser, 10 Tln. Salzsäure von 25 Proz. und 0,5 Tln. offizinellen Pepsins zusammen, überlasse die Mischung bei 35 bis 40° unter

öfterem Umrühren so lange sich selbst, bis alles Fibrin gelöst ist, und behandle alsdann die resultierende Flüssigkeit, wie unter *Peptonum carneum* erörtert ist. Dem auf diese Weise gewonnenen, zur Sirupkonsistenz eingedampften Pepton wird gewöhnlich ein Zusatz von 5 Proz. Fleischextrakt gemacht. In ähnlicher Weise kann auch aus gekochtem und genügend zerkleinertem Hühnereiweiß ein Eiweißpepton, *Albumen peptonatum,* bereitet werden. Der aus Hühnereiweiß, nach anderen Angaben aus Eigelb dargestellte Nährstoff-Heyden besteht aus einem Gemisch von Albumosen und Alkalialbuminat.

Als Somatose wird von F. Bayer & Co. in Elberfeld ein aus Fleisch durch künstliche Verdauung hergestelltes, im wesentlichen aus Albumosen bestehendes Präparat in den Handel gebracht, von dem 5 g 50 g Ochsenfleisch entsprechen sollen. Die Somatose bildet ein schwach gelb gefärbtes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches leicht in Wasser löslich ist. Milchsomatose wird in entsprechender Weise aus Caseïn bereitet.

Denaeyers flüssiges Pepton soll aus Rindfleisch durch Pepsin-Salzsäureverdauung hergestellt werden. Dasselbe enthält nach A. Stutzer 21,55 Proz. Trockensubstanz bzw. 2,54 Proz. Salze, 10,58 Proz. Albumosen, 1,33 Proz. Pepton, 1,98 Proz. Leimpepton, 0,75 Proz. Leim, 2,35 Proz. stickstoffhaltige und 2,02 Proz. stickstofffreie Extraktivstoffe (1892).

Auch die Maggische Peptonnahrung, das Pepton-Aschmann, das Pepton-Adamkiewicz, das Pepton-Finzelberg, sowie verschiedene amerikanische Peptonpräparate scheinen unter Anwendung von Pepsin-Salzsäure dargestellt zu sein.

Caseïnpepton. Das aus der Milch abgeschiedene und ausgewaschene Caseïn wird entweder durch Behandeln mit Wasser unter Druck oder durch Zusatz von Pepsin oder pepsinhaltigen Stoffen in saurer Lösung peptonisiert. Das ausgeschiedene Nucleïn wird von der erzielten Caseïnpeptonlösung getrennt, die letztere dann neutralisiert und bei mäßiger Wärme eingedampft. Ein Caseïnpepton ist auch das von Weyl-Merck hergestellte.

Zu den mit Hilfe pflanzlicher Fermente hergestellten Peptonpräparaten gehören z. B. Cibils Papaya-Fleischpepton und das Maltopepton von Brunn; bei letzterem soll das peptische Ferment des Sauerteigs Verwendung finden.

Hefepepton wird aus getrockneter reiner Bierhefe durch Einwirkung von Pepsin-Salzsäure in ähnlicher Weise wie das Fleischpepton gewonnen (Peeters). Dieses Pflanzenpepton soll 72 Proz. Eiweißstoffe, 12 Proz. Asche und 10 Proz. Wasser enthalten.

Um die nach den vorstehenden Angaben bereiteten Peptone von dem beigemengten Chlornatrium zu befreien, bringe man die neutrale klare Flüssigkeit auf einen oder mehrere mit Pergamentpapier bespannte Dialysatoren und wechsle die Außenflüssigkeit so lange mehrmals täglich, bis kein Chlornatrium mehr darin nachzuweisen ist. Die durch Diffusion verloren gehende Menge Pepton ist nur eine sehr geringe. Zur weiteren Reinigung kann man alsdann die chlornatriumfreie Peptonlösung bei mäßiger Wärme konzentrieren, die Flüssigkeit mit viel starkem Alkohol fällen, das ausgeschiedene Pepton mit Alkohol und Äther waschen, es hierauf von neuem in wenig Wasser lösen und die Lösung bei niederer Temperatur verdunsten (*Peptonum siccum sine sale*).

Bei der Prüfung der Handelspeptone bestimmt man den Wassergehalt durch Trocknen von 2 g bei 100° bis zum konstanten Gewicht, den Aschengehalt, wie unter Milch angegeben ist (aus der zur Wasserbestim-

mung verwendeten Probe), das Fett, die unlöslichen Eiweißstoffe, die durch Kochen gerinnbaren Eiweißstoffe, die Menge der Albumosen und die Peptonmenge.

Zur Fettbestimmung trocknet man 5 bis 10 g Pepton mit Sand ein und extrahiert dann im Soxhletschen Apparat mit Äther (s. Milch).

A. Zur Ermittelung der unlöslichen Eiweißstoffe löst man 10 g festen bzw. 25 g flüssigen Peptons in der 10 fachen Menge Wasser, filtriert das Ungelöste ab, wäscht es aus, trocknet es und bestimmt darin (mit dem Filter) den Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 14). Durch Multiplikation mit 6,25 ergibt sich dann die Menge der unlöslichen Eiweißstoffe. Das Filtrat von den unlöslichen Eiweißstoffen wird hierauf mit Essigsäure angesäuert und gekocht; scheiden sich hierbei Eiweißflocken aus, so werden dieselben abfiltriert und wird darin, wie oben erörtert, ebenfalls der Stickstoffgehalt ermittelt. Letzterer mal 6,25 ergibt das durch Kochen gerinnbare Eiweiß.

Zur Bestimmung der Albumosen verfährt man nach J. König und A. Bömer folgendermaßen: 50 ccm der von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiß in obiger Weise befreiten wässerigen Lösung (1 bis 2 g des trockenen Peptons enthaltend) wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und in der Kälte mit gepulvertem Zinksulfat so lange versetzt, bis eine kleine Menge davon ungelöst bleibt. Die ausgeschiedenen Albumosen sind alsdann zu sammeln, mit kalt gesättigter Zinksulfatlösung auszuwaschen; darin ist ebenfalls, wie oben erörtert, der Stickstoffgehalt zu ermitteln. Letzterer mal 6,25 ergibt dann die Menge der Albumosen.

Eine genaue Ermittelung des eigentlichen Peptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist zurzeit kaum ausführbar. Zur Bestimmung derselben dient das zinksulfathaltige Filtrat der Albumosen (s. oben). Letzteres wird zu diesem Zweck stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit phosphowolframsaurer Natriumlösung (s. S. 2121) so lange vermischt, als noch ein Niederschlag entsteht. Letzterer wird abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) ausgewaschen, samt Filter noch feucht in einen Kolben gebracht und darin der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl (s. S. 14) ermittelt. Durch Multiplikation mit 6,25 berechnet man die Menge des Peptons. Obschon die Peptone nur 15,6 Proz. Stickstoff enthalten, so ist doch die den Eiweißkörpern (= 16 Proz. N) entsprechende Zahl 6,25 zur Berechnung zu benutzen, da mit dem phosphowolframsauren Natrium auch noch andere stickstoffhaltige Stoffe (Fleisch- und Xanthinbasen) gefällt werden. Die Gesamtresultate sind daher nur höchstens annähernde. Beim Fleischextrakt enthält der Phosphowolframsäureniederschlag im wesentlichen nur die Fleisch- und Xanthinbasen. Handelt es sich nur um einen qualitativen Nachweis von wirklichem Pepton, so kann obiger Phosphowolframsäureniederschlag auf Pepton geprüft werden, wie S. 2121 angegeben ist.

Eine exakte Bestimmung des Leims und des Leimpeptons in den käuflichen Peptonpräparaten ist nur schwierig auszuführen (vgl. A. Stutzer, Zeitschrift für analyt. Chem., Bd. **31**, 501 und Bd. **34**, 372 und 568, sowie den Artikel Gelatine).

Zur Bestimmung des organischen Gesamtstickstoffs ermittele man nach Kjeldahl (s. S. 14), unter Anwendung von 1 bis 2 g trockenen Peptons, den Stickstoffgehalt und ziehe hiervon die Menge des als Ammoniaksalz vorhandenen Stickstoffs ab. Der Ammoniakstickstoff ist aus einer besonderen Probe (4 bis 5 g) durch Destillation mit Wasser und Magnesia usta oder besser Baryumcarbonat zu ermitteln.

B. Eine annähernde Trennung und Bestimmung der verschiedenen Eiweißkörper läßt sich in den Handelspeptonen und in dem Fleischextrakt auch durch Alkohol bewirken. 5 g festen Peptons oder Fleischextraktes werden zu 20 ccm in Wasser gelöst und hierzu allmählich unter fortwährendem Umrühren 200 ccm absoluter Alkohol gesetzt. Bei flüssigen Peptonen oder Extrakten (z. B. Cibils Fleischextrakt) sind direkt 20 g in dieser Weise zu behandeln. Hierdurch werden im wesentlichen Leim, Albumosen neben etwas Pepton und Fleischbasen abgeschieden. Der Niederschlag (A) ist hierauf zu sammeln, mit Alkohol von 90 Proz. auszuwaschen und darin nach Kjeldahl der Stickstoffgehalt zu ermitteln.

Der aus einer zweiten Probe (5 g, bezüglich 20 g) in gleicher Weise erhaltene Niederschlag (A) wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung zur Abscheidung von unverändertem Eiweiß (U) gekocht, filtriert und auf 250 ccm aufgefüllt. Von dieser Flüssigkeit werden 100 ccm mit 250 ccm Alkohol von 93 bis 95 Proz. (B) und 50 ccm mit 200 ccm Alkohol von 93 bis 95 Proz. (C) vermischt, die Niederschläge gesammelt, B mit Alkohol von 60 bis 64 Proz., C mit Alkohol von 78 bis 80 Proz. ausgewaschen und darin dann ebenfalls der Stickstoffgehalt nach Kjeldahl bestimmt. B ergibt den Leimstickstoff, bezüglich 5,55 × (unter der Annahme von 18 Proz. N im Glutin) die Menge des Leims in 2 g, bezüglich 8 g des Untersuchungsmaterials; C ergibt den Leim + Albumosestickstoff, mithin 2 C — B den Albumosestickstoff. Aus letzterem Wert läßt sich dann die Albumose durch Multiplikation mit 6,25 für 2 g, bezüglich 8 g des angewendeten Peptons berechnen. Ermittelt man weiter aus besonderen Proben den Gesamtstickstoff (G) und den Ammoniakstickstoff (D), so ergibt sich der Pepton- + Fleischbasen- und Fleischsäurenstickstoff als G — C + D. Hiervon würde nötigenfalls noch der Stickstoff des unveränderten Eiweißes (U) abzuziehen sein, jedoch enthalten die normalen Präparate hiervon gar nichts oder doch nur Spuren.

J. König und A. Bömer ermittelten (1889) auf letztere Weise in Liebigs Fleischextrakt (I), Kemmerichs Fleischextrakt (II), Kemmerichs Fleischpepton (III) und Cibils Fleischextrakt (IV):

	I Proz.	II Proz.	III Proz.	IV Proz.
Wasser	17,57	20,95	32,35	67,76
Gesamtstickstoff	9,32	8,94	9,88	2,77
Unlöslicher Eiweißstickstoff	Spur	0,08	0,06	Spur
In Alkohol von 90 Proz. unlöslicher Stickstoff (A)	2,52	2,81	7,32	1,52
Leimstickstoff (B)	0,21	0,33	1,36	0,25
Albumosestickstoff (C—B)	0,48	0,72	2,69	0,36

Der Gesamtstickstoff von 9,32 Proz. verteilt sich im Liebigschen Fleischextrakt nach A (s. S. 2124) etwa in unlösliches Eiweiß: Spur; Albumosestickstoff: 1,17; Peptonstickstoff: —, Fleischbasen- und Xanthinstickstoff: 6,81; Ammoniakstickstoff: 0,47, sonstiger Stickstoff: 0,87.

Eisenpepton, *Ferrum peptonatum* (nach E. Dieterich). A. 75 g frischen Eiweißes oder 10 g getrockneten Eiweißes werden in 1000 g Wasser gelöst, der Lösung 18 g Salzsäure von 25 Proz. und 0,5 g Pepsin zugesetzt und dieselbe bei 40° 12 Stunden oder so lange digeriert, bis Salpetersäure in einer herausgenommenen Probe nur noch eine schwache Trübung hervorruft. Nach dem Erkalten neutralisiert man mit Natronlauge, koliert und fügt

eine Lösung von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. IV* in 1000 g Wasser zu. Hierauf wird die Mischung abermals, und zwar sehr genau mit stark verdünnter Natronlauge neutralisiert, der entstandene Niederschlag durch Dekantieren von Chlornatrium befreit, hierauf auf einem dichten Colatorium gesammelt und nach dem Abtropfen in eine Porzellanschale gebracht, in welcher er mit 1,5 g Salzsäure von 25 Proz. so weit eingedampft wird, bis die hierbei resultierende Lösung (E) sich mit dem Pinsel auf Glasplatten streichen läßt, auf denen sie schließlich bei 20 bis 30° ausgetrocknet wird.

B. Auch durch Lösen von 10 g reinen, chlornatriumfreien Peptons in 1000 g warmem Wasser, Zufügen einer Lösung von 120 g *Liqu. ferri oxychlorati Pharm. germ. Ed. IV* in 1000 g Wasser und genaues Neutralisieren des Gemisches mit verdünnter Natronlauge läßt sich Eisenpepton darstellen. Die weitere Behandlung des Niederschlages geschieht, wie oben erörtert ist.

Das nach obigen Angaben gewonnene Eisenpepton bildet dunkel granatrote Lamellen, die sich langsam in kaltem, rascher in heißem Wasser zu einer klaren Flüssigkeit lösen. Der Eisengehalt beträgt 24 bis 25 Proz. Durch Einleiten von CO^2 wird die wässerige Lösung nicht zersetzt, Ammoniak, in geringer Menge zugesetzt, ruft eine Fällung hervor, die sich jedoch in einem Überschuß des Fällungsmittels wieder auflöst; nach Verlauf von ein bis zwei Stunden scheidet sich dann das Eisenpepton daraus wieder vollständig ab. In seinen Reaktionen verhält sich sonst das Eisenpepton ähnlich wie das Eisenalbuminat (s. S. 2073).

Liquor ferri peptonati (nach E. Dieterich). Die nach A. (s. oben) durch Erwärmen mit Salzsäure erhaltene Eisenpeptonlösung (E) werde mit Wasser bis zum Gewicht von 900 g verdünnt und dann mit 100 g Kognak vermischt. Auch durch Lösen von 16 g trockenen Eisenpeptons in 680 g warmen destillierten Wassers und Vermischen der Lösung mit 100 g Kognak, 200 g weißen Sirups und 4 g aromatischer Tinktur läßt sich dieser Liquor bereiten. Dieser *Liquor ferri peptonati* enthält 0,42 Proz. Eisen. Er bildet eine klare, dunkel rotbraune, schwach sauer reagierende und schwach eisenartig schmeckende Flüssigkeit. Ein ähnliches Präparat ist das „Carniferrol".

Zur Bestimmung des Eisengehaltes im *Ferrum peptonatum* oder im *Liquor ferri peptonati* löst man nach Bosetti 0,5 g Eisenpeptonat in 20 g heißen Wassers, erhitzt diese Lösung (oder 20 g *Liquor ferri peptonati*) mit 10 g verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), bis die hierdurch entstandene Ausscheidung wieder gelöst ist, verdünnt dann mit 200 g heißen Wassers, versetzt mit Ammoniak im Überschuß und erhitzt im Wasserbade, bis sich der Niederschlag vollständig abgeschieden hat und die Flüssigkeit selbst farblos geworden ist. Hierauf sammelt man den Niederschlag, wäscht ihn sorgfältig mit heißem Wasser aus, führt ihn dann durch Auftropfen von heißer verdünnter Schwefelsäure in Lösung über und bestimmt in letzterer nach dem Erkalten das Eisen, wie bei *Liquor ferri albuminati*, S. 2074, angegeben ist.

Das *Peptonum hydrargyratum*, Quecksilberpepton, dessen Lösung zu subcutanen Injektionen empfohlen ist, wird dargestellt durch Fällung einer Auflösung von 1 Tl. Quecksilberchlorid in 20 Tln. Wasser mit einer wässerigen Peptonlösung (aus etwa 5 Tln. sirupförmigen oder 3 Tln. trockenen Peptons bereitet). Der entstandene Niederschlag ist nach dem Absetzen zu sammeln, nach dem Abtropfen in 50 Tln. Kochsalzlösung von 6 Proz. zu lösen und die Lösung auf 100 Tle. zu verdünnen. Nach E. Dieterich läßt sich das Quecksilberpepton auch bereiten, indem man zu einer filtrierten Lösung von 5 g Pepton in 45 g Wasser eine Lösung von 1 g Quecksilberchlorid und 5 g Chlornatrium in 44 g Wasser fügt.

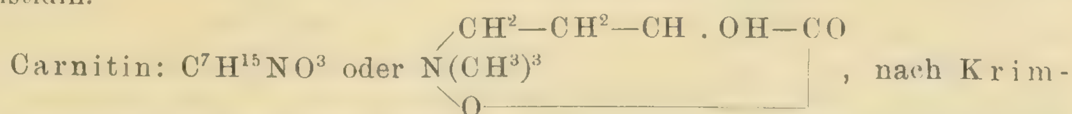
Die von Leube und von Rosenthal arzneilich empfohlene Fleischlösung, *Solutio carnis*, ist als ein ziemlich umständlich bereitetes Gemisch aus Pepton und Fleischextrakt zu betrachten. Zu dessen Darstellung werden 1000 Tle. fein zerhackten fettfreien Muskelfleisches (vom Rind) mit 1000 Tln. Wasser und 20 Tln. Salzsäure von 25 Proz. in ein Porzellangefäß getan, dieses in einen Papinschen Topf gestellt und die Mischung 10 bis 15 Stunden gekocht. Hierauf wird die Masse in einem Mörser zu einer Emulsion verrieben, dann von neuem 15 bis 20 Stunden in einem Papinschen Topf gekocht, endlich mit Natriumcarbonat neutralisiert und zum Brei eingedampft.

Fleischextrakt, *Extractum carnis*, ist eingedickte, die in Wasser löslichen Bestandteile des Fleisches enthaltende Fleischbrühe. Die Darstellung des Fleischextraktes wurde von Liebig und Pettenkofer angeregt und zuerst von Giebert (1865) in Südamerika in größerem Umfange ausgeführt. Dasselbe wird dargestellt, indem man frisches, mageres, von Fett und Sehnen möglichst befreites zerkleinertes Fleisch mit kaltem Wasser auszieht, die Lösung zur Abscheidung des Eiweißes auf 75 bis 80° erwärmt oder das wie oben vorbereitete Fleisch direkt mit heißem Wasser extrahiert und den auf die eine oder andere Weise erhaltenen Auszug dann nach dem Kolieren im Vakuum zur Extraktkonsistenz eindampft. 30 kg mageres Rindfleisch liefern 1 kg Fleischextrakt. Das Fleischextrakt enthält als wirksame Bestandteile die in dem Fleisch enthaltenen Basen: Kreatin [Kreatinin], Sarkin, die Phosphorfleischsäure, Inosinsäure, Albumosen (4 bis 5 Proz.), Spuren von Pepton und anderen Stoffen (s. unten). Es sei frei von wasserunlöslichem und koagulierbarem Eiweiß, Leim und Fett, besitze angenehmen Geruch und Geschmack und enthalte nicht mehr als 20 Proz. Wasser (durch Trocknen von etwa 2 g bei 100° zu bestimmen). Der Aschengehalt übersteige 20 Proz. nicht (über die Bestimmung s. Milch); die Asche enthalte nicht wesentlich mehr als 10 Proz. Cl und im Mittel 30,5 Proz. P^2O^5. Fleischextrakte, welche in der Asche mehr als 15 Proz. Cl enthalten, sind als mit Kochsalz versetzt zu bezeichnen. Der Stickstoffgehalt (aus etwa 1 g nach Kjeldahl zu bestimmen) betrage 8,5 bis 9,5 Proz.; in Alkohol von 80 Vol.-Proz. lösen sich 60 Proz. des Extraktes. Die weitere Prüfung ist in ähnlicher Weise auszuführen wie die der Peptone.

Der Fleischsaft „Puro“ ist eine Lösung von Eiereiweiß und Fleischextrakt.

Fleischextraktbestandteile. In dem Fleischextrakt wurden außer obigen Verbindungen von Gulewitsch und Krimberg: Carnosin und Carnitin, von Micko: Glycocoll, Alanin, Leucin, Isoleucin, Glutaminsäure, Asparaginsäure, Taurin und Inosit, von Kutscher: Novaian, Oblitin, Vitatin (s. S. 1855), Neosin, Histidin (s. S. 2099), Alanin, Carnomuscarin, Cholin, Neurin, Methylguanidin, Ignotin und Bernsteinsäure gefunden.

Carnosin: $C^9H^{14}N^4O^3$, nach Gulewitsch identisch, nach Kutscher isomer mit Ignotin, wird durch Phosphowolframsäure, sowie durch Silbernitrat und überschüssiges Barythydrat aus Fleischextraktlösung gefällt. Kleine, bei 239° schmelzende, in Wasser leicht mit alkalischer Reaktion lösliche Nadeln. Rechtsdrehend. Carnosinkupfer: $C^9H^{12}CuN^4O^3$, bildet schwer lösliche, tiefblaue Täfelchen. Beim Kochen mit Barythydrat liefert es Histidin.



Carnitin: $C^7H^{15}NO^3$ oder $N(CH^3)^3$ (mit $CH^2—CH^2—CH.OH—CO$ und O ringförmig verbunden), nach Krimberg identisch mit Novain, wird nach Abscheidung des Carnosins durch Silbernitrat und Barythydrat durch Kaliumwismutjodid gefällt. Dasselbe

ist in Wasser sehr leicht mit stark alkalischer Reaktion löslich. Das in Nadeln oder Prismen kristallisierende Goldsalz schmilzt bei 153°. Linksdrehend. Liefert beim Erhitzen mit Barythydrat Trimethylamin und Crotonsäure.

Oblitin: $C^{18}H^{38}N^{2}O^{5}$ (nach Kutscher), besteht nach Krimberg aus dem Äthyläther des Dicarnitins, welcher erst sekundär beim Eindampfen einer sauren Lösung des Carnitins in Alkohol gebildet werden soll. Das in kaltem Wasser schwer lösliche Platindoppelsalz schmilzt nach Kutscher bei 230°, nach Krimberg bei 216 bis 217°. Durch Einwirkung von Bakterien geht das Oblitin in Novain (Carnitin) über (Kutscher).

Neosin: $C^{6}H^{16}NO.OH$, findet sich auch im Krabbenextrakt. Sein Golddoppelsalz: $C^{6}H^{16}NO.Cl, AuCl^{3}$, bildet sechsseitige, in Wasser schwer lösliche, bei 205° schmelzende Blättchen. Bei der Destillation mit Ätzbaryt liefert es Trimethylamin.

Carnomuscarin wird eine dem Muscarin (s. S. 1832) ähnliche Base bezeichnet, deren schwer lösliches Platindoppelsalz jedoch wasserfrei ist.

Fleischsäure: $C^{10}H^{15}N^{3}O^{5}$ (M. Siegfried), findet sich in den Muskeln und in dem Fleischextrakt vor, und zwar in Verbindung mit Phosphorsäure als Phosphorfleischsäure. Zur Darstellung derselben wird die wässerige Fleischextraktlösung mit Barytwasser unter Vermeidung eines Überschusses bei gewöhnlicher Temperatur ausgefällt. Das Filtrat wird bei Siedehitze mit Eisenchlorid versetzt, wodurch sich das Eisensalz der Phosphorfleischsäure als rotbrauner Niederschlag abscheidet. Letztere Verbindung ist als **„Carniferrin"** arzneilich empfohlen. Das Carniferrin bildet ein braunes, geschmackloses, in verdünnten Säuren und Alkalien lösliches Pulver, welches 30 Proz. Eisen enthalten soll. Ein dem Carniferrin entsprechendes Präparat läßt sich in analoger Weise auch aus den Molken der Milch darstellen.

Durch Erwärmen mit Barytwasser auf 50° wird das Carniferrin unter Abspaltung eines Kohlehydrats, von Phosphorsäure, Bernsteinsäure, sowie Paramilchsäure unter Bildung von Fleischsäure zersetzt. Dieselbe ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Aus siedendem Alkohol scheidet sie sich in undeutlichen Kristallen aus. Die Fleischsäure gibt die Biuretreaktion (s. S. 2067), nicht aber die Millonsche Reaktion (s. S. 2066). Die Fleischsäure scheint identisch mit dem Antipepton (s. S. 2120) zu sein.

Inosinsäure: $C^{10}H^{13}N^{4}PO^{8}$, ist eine sirupartige, vielleicht zur Phosphorfleischsäure in Beziehung stehende Verbindung, welche ebenfalls in dem Fleischextrakt vorkommt. Ihre Baryum- und Calciumsalze sind kristallisierbar. Beim Kochen dieser Salze mit Wasser oder bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure wird neben anderen Verbindungen Hypoxanthin (s. S. 872) gebildet (Haiser). Wird das Baryumsalz der Inosinsäure 6 Stunden lang auf 125 bis 130° erhitzt, so findet eine Abspaltung von Phosphorsäure und Bildung von Inosin: $C^{10}H^{12}N^{4}O^{5} + 2H^{2}O$, statt. Letzteres bildet weiße, perlmutterglänzende, in Wasser lösliche Nadeln, welche wasserfrei gegen 215° verkohlen. Durch hydrolytische Spaltung liefert das Inosin Hypoxanthin und d-Ribose (Levene, Jacobs).

Das Krabbenextrakt enthält kein Kreatin und Kreatinin, dagegen Betain, Novain, Pyridinmethylchlorid (s. S. 1499), Crangitin: $C^{13}H^{20}N^{2}O^{4}$, und Crangonin: $C^{13}H^{26}N^{2}O^{3}$ (Kutscher, D. Ackermann).

Pflanzenfleischextrakt, vegetabilisches Fleischextrakt werden Hefepräparate bezeichnet, die in dem Äußern, in dem Geschmack und in den Bestandteilen Ähnlichkeiten mit dem eigentlichen Fleischextrakt zeigen. Zur Herstellung dieser kreatin- und kreatininfreien Extrakte sucht man nach ver-

schiedenen Methoden, zum Teil durch künstliche Verdauung, die in der Bierhefe enthaltenen Eiweiß- und Extraktivstoffe löslich zu machen und hierdurch wohlschmeckende, albumosereiche Nährpräparate zu erzielen. Zu diesen Präparaten gehören die als Bios, Eurostose, Carnos, Ovos, Sitogen bezeichneten Produkte.

Am einfachsten erfolgt die Darstellung des Hefeextrakts durch Selbstverdauung der Hefe. Zu diesem Zwecke wird frische, mit wenig Wasser verdünnte Brauereihefe zunächst durch ein feines Sieb gerieben, der Hefebrei mit 0,5 Proz. Ammoniumcarbonat versetzt, alsdann mit der Saugpumpe abgesogen und mit möglichst wenig kaltem Wasser nachgewaschen. 2000 g derartiger, noch 75 Proz. Wasser enthaltender Hefe werden hierauf durch Erhitzen auf 45 bis 50° unter fleißigem Umrühren verflüssigt, was nach Verlauf von einer Stunde erreicht ist, die dickflüssige Masse dann noch $^1/_2$ Stunde auf 40° erwärmt und hierauf langsam auf 60° gebracht. Nachdem die Masse noch eine Stunde lang dieser Temperatur ausgesetzt war, wird sie durch Zusatz von Wasser wieder auf das ursprüngliche Gewicht von 2000 g gebracht und dann filtriert.

Das auf obige Weise gewonnene Extrakt ist von bräunlichgelber Farbe und von angenehmem, bouillonartigem Geruch. Der etwas fade Geschmack kann durch Zusatz von 2 Proz. Kochsalz beseitigt werden. Dasselbe enthält 15,23 Proz. Trockensubstanz, 2,27 Proz. Asche, 0,774 Proz. P^2O^5, 1,68 Proz. Gesamtstickstoff, 0,182 Proz. Eiweißstickstoff, 0,80 Proz. Peptonstickstoff und 0,70 Proz. Amidstickstoff (A. Wiebold).

Furunculine besteht aus getrockneter und darauf gepulverter Hefe.

Tropon ist ein in Wasser unlösliches Proteïnpräparat, welches zu einem Drittel aus animalischem und zu zwei Drittel aus vegetabilischem Eiweiß besteht. Zur Darstellung des Tropons dienen Fleischmehl, Fischmehl, Lupinen- und andere Leguminosensamen. Diese Materialien werden im gemahlenen Zustande unter Druck mit Wasserstoffsuperoxydlösung erhitzt und dann successive mit Wasser, Alkohol und Äther extrahiert. Hierdurch bleiben die Eiweißstoffe in unlöslicher Form zurück, wogegen Farbstoffe, Fette, Riech- und Extraktivstoffe entfernt werden. An Stelle von Wasserstoffsuperoxyd soll auch Salzsäure und Kaliumchlorat, Phosphorsäure usw. verwendbar sein (Finkler). Gelbbraunes, fast geruch- und geschmackloses Pulver, welches etwa 90 Proz. Proteïnstoffe enthält.

Soson ist ebenfalls ein in Wasser unlösliches, aus Fleischmehl, den Abfällen der Fleischextraktfabrikation, dargestelltes Präparat. Ein ähnliches Präparat ist das Protoplasmin, welches aus Fleischeiweiß, nach anderen Angaben aus Blutserumeiweiß bestehen soll.

Blut.

Das Blut besteht, solange es in dem Gefäßsystem der Wirbeltiere zirkuliert, aus einer klaren Flüssigkeit, dem Blutplasma, und zahlreichen darin suspendierten, nur unter dem Mikroskop erkennbaren, scheibenförmigen Gebilden, den roten und den weißen Blutkörperchen. In diesem Zustande bildet es eine rote, undurchsichtige, gegen Lackmus alkalisch reagierende Flüssigkeit von 1,045 bis 1,075 spez. Gew., deren Menge beim erwachsenen Menschen etwa $^1/_{13}$, bei Neugeborenen nur etwa $^1/_{19}$ vom gesamten Körpergewicht beträgt. Die normalen Hauptbestandteile des Blutes sind Wasser, Fibrinogen, Fibrinoplast, Serumalbumin und Hämoglobin; in geringer Menge enthält es noch Cholesterin, Lecithin und Fett, in sehr geringer Menge Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Harnsäure, Hippursäure und Traubenzucker. Von anorganischen

Stoffen kommen in dem Blut vor Chlorkalium und Chlornatrium, Phosphate, Sulfate und Carbonate des Kaliums, Magnesiumphosphat, Eisen, Kieselsäure, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff. Von den Hauptbestandteilen des Blutes befinden sich das Serumalbumin, die fibrinogene und die fibrinoplastische Substanz in dem Blutplasma in Lösung, das Oxyhämoglobin dagegen bildet den Farbstoff der roten Blutkörperchen.

Tritt das Blut aus den Blutgefäßen des lebenden Organismus aus, so gerinnt es sehr bald, indem durch Wechselwirkung von fibrinogener und fibrinoplastischer Substanz bzw. durch Einwirkung des Fibrinfermentes auf Fibrinogen unlösliches Fibrin (s. S. 2087) gebildet wird, welches die Blutkörperchen einschließt. Die Geschwindigkeit, mit welcher das Blut gerinnt, ist bei verschiedenen Blutarten verschieden; das Blut der Säugetiere gerinnt im allgemeinen rascher als das der übrigen Wirbeltiere. Über die Verzögerung der Gerinnung s. S. 2088. Rührt man das aus der Ader tretende Blut stark um, so scheidet sich das Fibrin als eine faserige Masse aus, findet dagegen die Gerinnung bei ruhigem Stehen statt, so erstarrt die gesamte Blutmenge zu einer roten, gelatinösen Masse, dem Blutkuchen, von dem sich erst in dem Maße, wie das die Blutkörperchen einschließende Fibrin sich zusammenzieht, allmählich die wässerige Lösung des Serumalbumins, das Blutserum oder Blutwasser, als eine klare, schwach gelbliche, alkalisch reagierende Flüssigkeit abhebt.

Die roten Blutkörperchen bilden scheibenförmige oder elliptische Gebilde, deren Form und Größe in dem Blut verschiedener Tiere eine etwas verschiedene ist. Die roten Blutkörperchen des menschlichen Blutes und des Säugetierblutes (mit Ausnahme des Blutes des Lamas, Kamels und deren Verwandten), bilden runde, bikonkave Scheiben, ohne Kern. Die Blutkörperchen des Lamas und Kamels, sowie der Vögel, Amphibien und Fische sind dagegen kernhaltig, bikonvex und mehr oder weniger elliptisch gestaltet. Der Durchmesser des größten Querschnittes der menschlichen Blutkörperchen beträgt im Mittel nur 0,00774 mm. Den geringsten Durchmesser haben die Blutkörperchen von *Moschus javanicus*, den größten die von *Siren lacertina*. Die weißen Blutkörperchen erscheinen im frisch gelassenen Blut als rundliche, aus mehr oder minder körnigem Protoplasma zusammengesetzte Gebilde. Ihre Anzahl ist im normalen Blut eine viel geringere als die der roten Blutkörperchen; im Mittel kommt auf 335 rote Blutkörperchen ein weißes, jedoch unterliegt dieses Mengenverhältnis je nach der Tageszeit sehr großen Schwankungen. Im leukämischen Blut ist die Anzahl der weißen Blutkörperchen eine viel größere als unter normalen Verhältnissen.

Die roten Blutkörperchen des menschlichen Blutes und des Blutes der meisten Säugetiere bestehen aus einer farblosen, die Form des Körperchens zeigenden Masse, dem sogenannten Stroma, und aus dem eigentümlichen, das Stroma durchsetzenden, die Farbe des Blutes bedingenden, stark eisenhaltigen (0,5 Proz.), roten Farbstoff, dem Oxyhämoglobin, Hämatokristallin, Hämatoglobulin. Das Oxyhämoglobin ist ein kristallisierbarer, zu den Proteïden (s. S. 2094) gehörender Stoff, dessen eigentümliches Verhalten die Erkennung und den Nachweis des Blutes ermöglicht. Bei der Wanderung des Blutes durch die Organe des tierischen Organismus verliert das Oxyhämoglobin einen Teil seines Sauerstoffes und geht hierdurch teilweise in Hämoglobin über. Letzteres findet sich daher im venösen Blut, dem es eine dunklere Farbe erteilt, als sie das arterielle, Oxyhämoglobin enthaltende Blut besitzt. Die Darstellung des letzteren geschieht im kleinen nach Rollet am einfachsten, indem man frisches, von Fibrin befreites Blut in einen Platintiegel einträgt, welcher sich in einer Kältemischung befindet,

und das zu einem roten Eisklumpen erstarrte Blut hierauf nach etwa $^1/_2$stündigem Stehen langsam auftaut. Den Tiegelinhalt gießt man alsdann in dünnwandige, kleine Bechergläser, so daß der Boden derselben etwa 15 mm hoch bedeckt ist, und stellt hierauf die Flüssigkeit zur Kristallisation an einen kühlen Ort (Eisschrank). Das nach Verlauf von etwa einer Stunde gebildete Sediment von Kristallen wird dann rasch abfiltriert, durch Pressen zwischen Fließpapier von der anhaftenden Flüssigkeit befreit und im Vakuum bei möglichst niedriger Temperatur (0°) getrocknet.

Zur Darstellung des Oxyhämoglobins in größerer Menge versetzt man nach Hoppe-Seyler frisches, durch Schlagen defibriniertes und dann koliertes Blut (Pferdeblut) mit dem 10fachen Volum einer Mischung aus 1 Vol. gesättigter Kochsalzlösung und 9 Vol. Wasser. Die ausgeschiedenen Blutkörperchen werden nach dem Absetzen gesammelt, mit derselben Kochsalzlösung ausgewaschen, mit dem doppelten Volum Wasser angerührt und hierauf mit Äther geschüttelt. Nach dem Abgießen des Äthers und Entfernen des von der wässerigen Blutlösung zurückgehaltenen Äthers durch freiwilliges Verdunstenlassen in offenen Schalen, wird die Blutlösung filtriert, auf 0° abgekühlt, mit $^1/_4$ Vol. Alkohol von 80 Proz., der ebenfalls auf 0° abgekühlt ist, versetzt und einige Tage bei —5 bis 10° sich selbst überlassen. Das ausgeschiedene feinkristallinische Sediment ist hierauf abzufiltrieren, mit einem Gemisch aus 1 Vol. Alkohol und 4 Vol. Wasser auszuwaschen und dann wie oben angegeben zu trocknen. Durch Auflösen in Wasser von 35°, Abkühlen der Lösung auf 0° und Versetzen derselben mit $^1/_4$ Vol. abgekühlten Alkohols, nachdem sie zuvor noch mit Luft geschüttelt ist, läßt sich das Oxyhämoglobin umkristallisieren. Am raschesten kristallisiert das Oxyhämoglobin aus dem Blut von Meerschweinchen, dann das von Pferden, Eichhörnchen, Katzen und Hunden, schwieriger das vom Menschen, vom Rind, Schwein und Schaf. Durch Lösen in Wasser von 40°, schnelles Filtrieren und Abkühlen auf 0°, nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. Alkohol, kann das Oxyhämoglobin weiter umkristallisiert werden.

Oxyhämoglobin. Das aus dem Blut verschiedener Tiere dargestellte Oxyhämoglobin zeigt sowohl in der Kristallform, als auch in dem Kristallwassergehalt, in den Löslichkeitsverhältnissen und in der prozentischen Zusammensetzung kleine Abweichungen. Meist kristallisiert es in mikroskopischen Formen des rhombischen Systems: Prismen liefert das Pferde-, Hunde-, Katzen- und Fischblut; Tafeln das Gänseblut; Pyramiden und Tetraeder das Meerschweinchen- und Rattenblut. In hexagonalen Tafeln kristallisiert dagegen das Oxyhämoglobin aus Eichhörnchenblut, im quadratischen System das Oxyhämoglobin aus Taubenblut. Die bei 0° über Schwefelsäure getrockneten Kristalle besitzen blutrote Farbe und liefern ein ziegelrotes, noch 3 bis 4 Proz. Wasser enthaltendes Pulver, welches sich in Wasser meist ziemlich leicht, nicht aber in Alkohol löst. Im allgemeinen ist die Löslichkeit des Oxyhämoglobins in Wasser eine verschiedene; bei den verschiedenen Tierspezies zeigen sich beträchtliche Unterschiede. Die Molekulargröße des Schweinehämoglobins ist nach R. Külz = 13513, die des Hundehämoglobins nach Marshall = 14119. In wässeriger Lösung erleidet das Oxyhämoglobin sehr bald eine Zersetzung, ebenso wenn es im feuchten Zustande bei Temperaturen über 0° getrocknet wird. Erhitzt man die wässerige Lösung, so scheidet sich schon bei 70° ein aus koaguliertem Eiweiß (Globin) und Hämatin (s. unten) bestehender brauner Niederschlag aus. Bei der hydrolytischen Spaltung liefert das Oxyhämoglobin (aus Pferdeblut) dieselben Produkte wie die Eiweißstoffe (s. S. 2065), unter denen jedoch Leucin und Histidin besonders hervortreten.

Das Hämoglobin, die Grundsubstanz des Oxyhämoglobins, besitzt nicht nur die charakteristische Eigenschaft, sich mit Sauerstoff zu verbinden, sondern sich auch mit anderen Gasen zu losen, leicht zersetzbaren Verbindungen zu vereinigen. Diese Verbindungen sind ebenfalls kristallisierbar, jedoch geben sie die betreffenden Gase leicht wieder ab, ohne dadurch die Fähigkeit zu verlieren, sich unter geeigneten Bedingungen damit wieder zu vereinigen. Alle kristallisierten Blutfarbstoffe sind als Verbindungen des eigentlichen Hämoglobins mit Sauerstoff, als Oxyhämoglobine, aufzufassen. Wird dem hochrot gefärbten Oxyhämoglobin der Sauerstoff entzogen, z. B. durch gelindes Erwärmen seiner Lösung im Vakuum oder durch Fäulnis oder durch längeres Überleiten von Wasserstoff, oder durch Einwirkung von reduzierenden Agenzien (farblosem Schwefelammonium, weinsaurem Eisenoxydul usw.), so nimmt es infolge der Reduktion zu Hämoglobin eine bräunliche Farbe an. Schüttelt man aber das reduzierte Hämoglobin wieder mit atmosphärischer Luft, so wird Oxyhämoglobin und damit die ursprüngliche rote Farbe regeneriert. Die verschiedene Färbung, welche das arterielle und das venöse Blut zeigt, ist, wie bereits erwähnt, nur darauf zurückzuführen, daß ersteres Oxyhämoglobin, letzteres im wesentlichen Hämoglobin enthält. Das Hämoglobin bildet eine amorphe, nur unter bestimmten Bedingungen (Fäulnis von Menschenblut in zugeschmolzenen Röhren) kristallisierende, braune Masse, die leicht in Wasser löslich ist. Durch Alkohol wird es aus dieser Lösung gefällt. Beim Erhitzen der wässerigen Lösung wird koaguliertes Eiweiß ausgeschieden, während Hämochromogen in Lösung bleibt. Dieselbe Zersetzung bewirken Alkalien und verdünnte organische Säuren; Mineralsäuren zersetzen das Hämochromogen weiter.

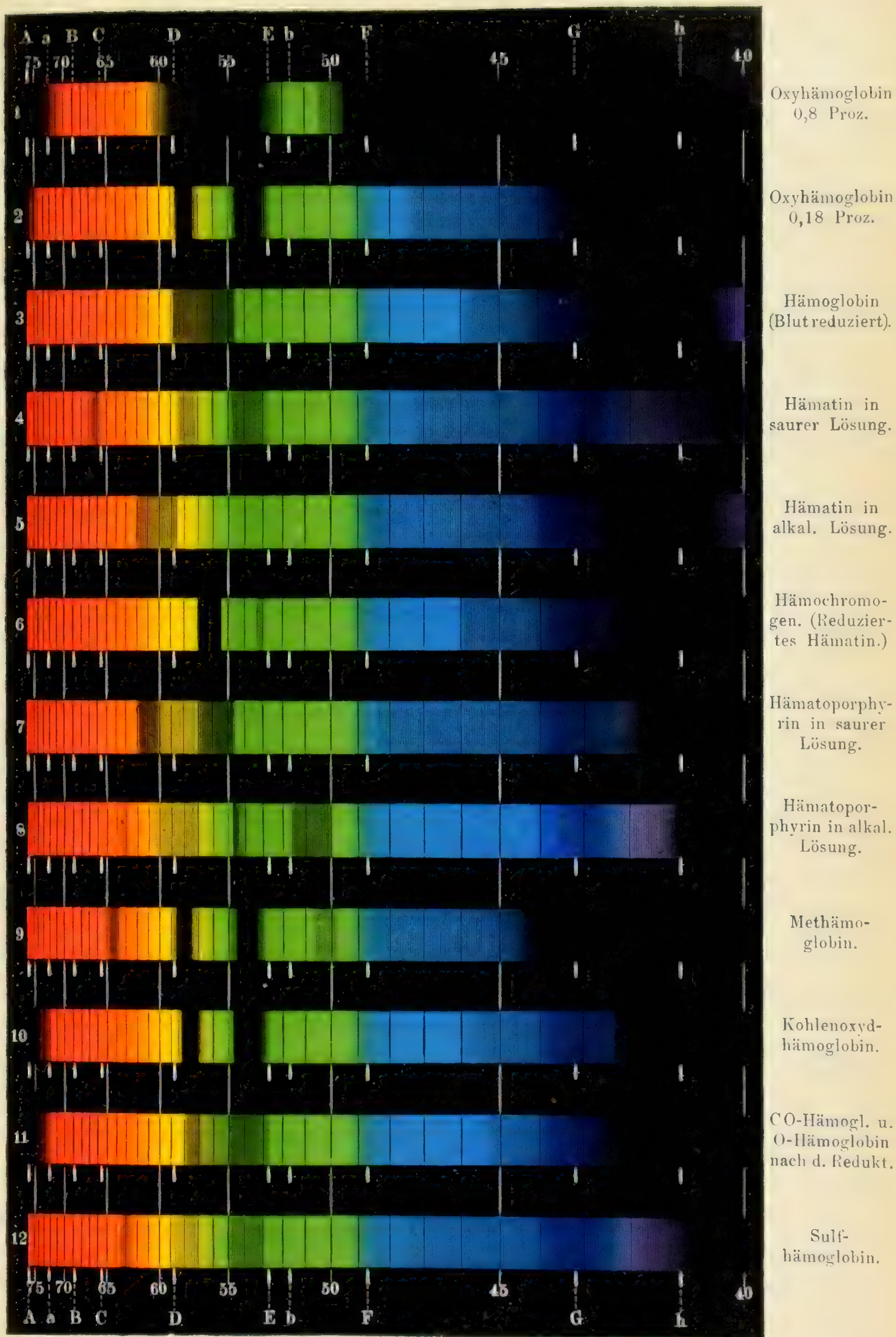
Das Hämochromogen ist nach Hoppe-Seyler der gefärbte, mit Eiweiß verbundene Atomkomplex des Hämoglobins und seiner Verbindungen mit Gasen. Dieser Atomkomplex ist in dem Oxyhämoglobin mit 1 Mol. Sauerstoff, in dem Kohlenoxydhämoglobin mit 1 Mol. CO auf je ein Atom Eisen verbunden. Die alkalische Hämochromogenlösung besitzt eine schön kirschrote Färbung. Über das Absorptionsspektrum des Hämochromogens s. S. 2133.

Wirkt Kohlenoxyd auf Oxyhämoglobin oder auf normales, oxyhämoglobinhaltiges Blut ein, so wird leicht Sauerstoff abgespalten und Kohlenoxyd-Hämoglobin gebildet. Letzteres kann aus defibriniertem, mit Kohlenoxyd gesättigtem Blut in ähnlicher Weise wie das Oxyhämoglobin aus normalem Blut dargestellt werden. Es bildet mehr bläulichrote, in Wasser weniger lösliche Kristalle von geringer Haltbarkeit. Auch mit Stickoxyd, Cyanwasserstoff (zu Cyanmethämoglobin[1]) und Acetylen vereinigt sich das Hämoglobin zu eigentümlichen Verbindungen. Schwefelwasserstoff führt das Oxyhämoglobin in Sulfhämoglobin, Schwefelmethämoglobin über, dessen konzentrierte Lösung schmutzigrot, dessen verdünnte Lösung olivengrün gefärbt ist. Hierdurch soll auch die grüne oberflächliche Färbung faulender, blutiger Organe bedingt sein.

---

[1]) Auf die Bildung von Cyanmethämoglobin ist die eigentümliche, rosarote Farbe des Blutes (namentlich der Totenflecke und der Magenwandungen) nach Blausäure- oder Cyankaliumvergiftungen zurückzuführen. Verdünnt man 1 ccm Blut mit 99 ccm Wasser und fügt tropfenweise frisch bereitete Ferricyankaliumlösung (von 0,1 Proz.) zu, so geht die Farbe des normalen Blutes bald in Gelb über und liefert dann das Methämoglobinspektrum (9 der Spektraltafel), wogegen blausäurehaltiges Blut nicht entfärbt wird, sondern eine hellrote Farbe annimmt und überhaupt keine Absorptionsstreifen im Spektrum zeigt (R. Kobert).

Fig. 111.



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

Bleibt frisch bereitetes Oxyhämoglobin 16 Stunden lang bei 8° unter Alkohol von 93 Proz. (dem 10fachen Volum) stehen, so verwandelt es sich in rhombische Prismen von Parahämoglobin. Letzteres gleicht in der Farbe und in der Zusammensetzung dem Oxyhämoglobin, ist jedoch in Wasser, Alkohol und Äther vollständig unlöslich (Nencki).

Läßt man durch eine stark verdünnte, wässerige Lösung des Oxyhämoglobins oder des normalen Blutes Licht hindurchfallen und untersucht letzteres im Spektroskop (s. S. 2138), so bemerkt man zwei sehr charakteristische, im Gelb und Grün zwischen den Fraunhoferschen Linien *D* und *E* liegende Absorptionsstreifen (s. 2. der dem vortrefflichen Werke: Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. von M. Dennstedt und F. Voigtländer, mit Erlaubnis von Herrn Prof. Dr. M. Dennstedt entnommenen Spektraltafel, Fig. 111). Versetzt man die in einem verschließbaren Gefäß befindliche verdünnte Blut- oder Oxyhämoglobinlösung mit etwas farblosem Schwefelammonium oder mit einigen Tropfen einer mit überschüssigem Ammoniak versetzten Weinsäure- und Eisenvitriollösung oder mit weinsaurem Zinnoxydul oder mit Einfach-Schwefelnatrium, so verschwinden im Spektroskop allmählich jene beiden Absorptionsstreifen und es tritt an Stelle derselben nur ein breiter, weniger scharf begrenzter Streifen auf, welcher nahezu den hellen Raum einnimmt, der in dem Spektrum der ursprünglichen Lösung zwischen den beiden Absorptionsstreifen lag[1]) (s. Spektraltafel, 3, Spektrum des Hämoglobins). Wird hierauf das derartig behandelte Blut einige Zeit mit atmosphärischer Luft geschüttelt, so zeigen sich im Spektroskop wieder die ursprünglichen beiden Absorptionsstreifen des Oxyhämoglobins. Fügt man zu der nicht zu stark verdünnten Blut- oder Oxyhämoglobinlösung etwas Essigsäure, so verschwinden die beiden Streifen und es tritt an deren Stelle ein scharf begrenzter Absorptionsstreifen im Rot zwischen den Fraunhoferschen Linien *B* und *C*, neben zwei anderen, weniger scharfen, zwischen *D* und *E*, bezüglich *E* und *F* liegenden, nur bei bestimmter Konzentration sichtbaren Streifen auf (s. Spektraltafel, 4, Spektrum des Hämatins in saurer Lösung). Durch Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion letzterer Lösung wird der scharf begrenzte Absorptionsstreifen derselben etwas mehr nach der Linie *D* zu verschoben (s. Spektraltafel, 5, Spektrum des Hämatins in alkalischer Lösung). Fügt man letzterer Flüssigkeit ein reduzierend wirkendes Agens (farbloses Schwefelammonium oder ammoniakalische Ferrotartratlösung) zu, so treten zwei Absorptionsstreifen in Gelb auf (s. Spektraltafel, 6, Spektrum des reduzierten Hämatins oder Hämochromogens). Das Hämochromogen wird nach Riegler besonders leicht und schön gebildet, wenn man eine wenig Blut enthaltende Flüssigkeit, z. B. Harn, in einem verschließbaren Gefäß mit dem gleichen Volum Hydrazinlösung mischt, das Gefäß alsdann verschließt und $^1/_2$ Stunde lang stehen läßt. Das Gemisch nimmt hierauf eine kirschrote Färbung an. Die hierzu erforderliche Hydrazinlösung wird bereitet, indem man 10 g Ätznatron in 100 ccm Wasser löst, dann 5 g Hydrazinsulfat zufügt, nach erfolgter Lösung noch 100 ccm Alkohol von 96 Proz. zusetzt und nach 2stündigem Stehen filtriert.

Bei Berührung mit Ätzalkalien und mit Säuren spaltet sich das Oxyhämoglobin, wie bereits erwähnt, in einen eisenhaltigen Farbstoff, das Hämatin, und in einen histonartigen Eiweißstoff, das Globin; gleichzeitig

---

[1]) Kohlenoxydhaltiges Blut (Kohlenoxyd-Hämoglobin) erleidet durch Reduktionsmittel keine derartige Veränderung (s. I. anorgan. Teil, S. 479), die beiden Absorptionsstreifen bleiben daher bestehen (s. Spektraltafel 10).

treten, vielleicht als sekundäre Zersetzungsprodukte, sehr geringe Mengen von Ammoniak, Ameisensäure und Buttersäure auf.

Das Hämatin: $C^{34}H^{34}N^4FeO^5$ nach Hoppe-Seyler und W. Küster, $C^{32}H^{32}N^4FeO^4$ oder $C^{32}H^{31}N^4FeO^3.OH$ nach Nencki, findet sich häufig im Darmkanal, wo es durch Einwirkung des Magensaftes auf ausgetretenes Blut oder auf den in den Speisen enthaltenen Blutfarbstoff gebildet wird. Dasselbe kommt daher bei Fleischnahrung auch in den Faeces vor. Das Hämatin ist ein rotbraunes, in Wasser, Alkohol und Äther unlösliches Pulver, welches sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien löst. Die alkalische Hämatinlösung (auch verdünnte, mit Ätzalkalien versetzte Blutlösung) ist dichroitisch: im auffallenden Licht erscheint sie braunrot, im durchfallenden, in dicker Schicht granatrot, in dünner Schicht grünlich.

Das salzsaure Hämatin oder das Hämin: $C^{34}H^{33}N^4FeO^4.Cl$ nach W. Küster, $C^{32}H^{31}N^4FeO^3.Cl$ nach Nencki, bildet höchst charakteristische, mikroskopische, wohl ausgebildete, dunkelrote, rhombische Kristalle, welche in Wasser, Alkohol und Äther unlöslich sind. Dieselben werden erhalten, wenn man Hämoglobin oder Blut mit konzentrierter Essigsäure unter Zusatz von etwas Kochsalz erwärmt und die Lösung eindunsten läßt. Da diese Kristalle, welche auch als Teichmannsche Blutkristalle bezeichnet werden, sich noch aus Spuren frischen oder alten Blutes erzeugen lassen, so sind sie für die Erkennung des Blutes und für den Nachweis desselben in gerichtlichen Fällen (s. dort) von größter Wichtigkeit. Durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit Eisessig, der mit HBr gesättigt ist, wird dem Hämatin und dem Hämin das Eisen entzogen und Hämatoporphyrin: $C^{34}H^{38}N^4O^6$ nach Zaleski, $C^{16}H^{18}N^2O^3$ nach Nencki gebildet. Letzteres ist eine braunrote, amorphe, leicht veränderliche Substanz, die eine gewisse Ähnlichkeit mit Bilirubin: $C^{32}H^{36}N^4O^6$, zeigt. Das Hämatoporphyrin löst sich leicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, verdünnten Mineralsäuren und Alkohol. In Wasser ist es fast unlöslich. Durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung gehen Hämatoporphyrin, Hämatin und Hämin in Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$, über.

Das Hämatin und das Hämin sind nach W. Küster als Ferriverbindungen zu betrachten, wogegen in dem Homochromogen eine Ferro-, in dem Oxyhämoglobin eine Eisenperoxydverbindung vorliegt.

Bei der Oxydation des Hämatins und Hämatoporphyrins mit Natriumdichromat in essigsaurer Lösung entsteht das einbasische, bei 113 bis 114° schmelzende Hämatinsäureimid: $C^8H^9NO^4$ (s. S. 2032), sowie das bei 97 bis 98° schmelzende Anhydrid: $C^8H^8O^5$, der dreibasischen Hämatinsäure entsprechend (W. Küster). Die Hämatinsäure ist ein Abkömmling des Pyrrols, welches auch beim Erhitzen von Hämatin mit Ätzkalk gebildet wird.

Das Hämatoporphyrin kommt in Spuren im normalen Harn vor. In etwas größerer Menge tritt es bei verschiedenen Krankheiten im Harn auf, namentlich auch nach dem Genuß von Sulfonal (Salkowski). Zum Nachweis des Hämatoporphyrins fällt man den Harn mit alkalischer Chlorbaryumlösung (Gemisch aus kalt gesättigtem Barytwasser und Chlorbaryumlösung von 10 Proz.), sammelt den Niederschlag auf einem kleinen Filter, wäscht ihn mit Wasser aus und digeriert ihn hierauf mit stark salzsäure- oder schwefelsäurehaltigem Alkohol (Salkowski). Das Filtrat ist alsdann rot gefärbt und zeigt bei der spektroskopischen Prüfung zwei Absorptionsstreifen, einen schmalen, nicht sehr dunkeln zwischen *C* und *D* (nahe an *D* liegend) und einen breiteren, dunkeln zwischen *D* und *E* (s. Spektraltafel, 7).

Wird das Hämatoporphyrin mit rauchender Salzsäure, Zinnchlorür und Stanniol erwärmt, so wird Hämopyrrol: $C^8H^{13}N$, Hämopyrrolcarbonsäure: $C^8H^{12}N.CO.OH$ und Desoxyhämatoporphyrin: $C^{34}H^{38}N^4O^5$, gebildet.

Das Hämopyrrol (Dimethyl-Äthylpyrrol) ist ein farbloses, mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches bei 35 mm Druck bei 114 bis 115° siedet und beim Abkühlen zu einer farblosen, aus tafelförmigen Kristallen bestehenden, bei 39° schmelzenden Masse erstarrt. Es ist wenig löslich in Wasser, leicht löslich in verdünnten Säuren.

Die Hämopyrrolcarbonsäure (Dimethyl-Pyrrolpropionsäure) bildet leicht veränderliche, bei 125° schmelzende, farblose Nadeln. Durch Einwirkung von salpetriger Säure geht dieselbe in Hämatinsäureimid (s. S. 2134) über.

Desoxyhämatoporphyrin ist ein amorphes, braunrotes Pulver, welches leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verdünnten Säuren ist. Durch Zinkstaub und Salzsäure geht es in Hämopyrrol, Hämopyrrolcarbonsäure und Hämatopyrrolidincarbonsäure über. Letztere Säure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Hämopyrrol, Hämopyrrolcarbonsäure und öliges Hämopyrrolin. Letztere Verbindungen entstehen auch beim Schmelzen von Hämatoporphyrin mit Kalihydrat (O. Piloty).

Als Hämatoidin wird ein in rhombischen Kristallen auftretendes, mit dem Bilirubin identisches Zersetzungsprodukt des Hämoglobins bezeichnet, welches sich innerhalb des tierischen Organismus da bildet, wo Blut aus den Gefäßen in das umgebende Gewebe eintritt (Virchow, Jaffé, Salkowski).

Hämocyanin ist ein kupferhaltiges Proteïd, welches sich an Stelle des eisenhaltigen Hämoglobins in der Blutflüssigkeit mancher Krebse und wirbelloser Tiere findet. Dasselbe zeigt im sauerstoffhaltigen Zustande eine blaue Farbe; reduziert ist es farblos (Frédéricq).

Methämoglobin ist ein im Blut und im Harn (bei Vergiftung mit Kaliumchlorat, Amylnitrit, Natriumnitrit usw.) zuweilen vorkommender, durch Einwirkung von Oxydationsmitteln (sehr verdünnter Kaliumpermanganat- oder Ferricyankaliumlösung, Ozon, Kaliumchlorat, Nitrobenzol) auf Hämoglobin entstehender Farbstoff genannt worden, der sich vom Hämoglobin und Oxyhämoglobin vorzugsweise durch seine optischen Eigenschaften, vom Oxyhämoglobin auch durch seine Fällbarkeit durch Bleiessig und durch Bleiacetat in ammoniakalischer Lösung, sowie durch die festere Bindung des Sauerstoffes unterscheidet. Auch bei der Einwirkung von Natriumnitrit, Brenzcatechin, Pyrogallol und anderen Stoffen auf Blut wird Methämoglobin gebildet. Das Methämoglobin enthält keinen Sauerstoff in molekularer oder abspaltbarer Bindung. Die wässerige Lösung des Methämoglobins besitzt eine braune Farbe; durch Zusatz von Alkali geht dieselbe in Rot über. Das Methämoglobin kristallisiert in denselben Formen wie das Oxyhämoglobin; auch in der Zusammensetzung ist es kaum davon verschieden. Bei der Fäulnis verwandelt sich das Methämoglobin in Hämoglobin und dieses dann bei Luftzutritt in Oxyhämoglobin. In neutraler Lösung zeigt das Methämoglobin ein Spektrum, welches sehr ähnlich ist dem des Hämatins in saurer Lösung (s. 9 der Spektraltafel). Fügt man der Methämoglobinlösung farbloses Schwefelammonium zu, so tritt zunächst auf sehr kurze Zeit das Spektrum des Oxyhämoglobins (s. 2 der Spektraltafel), bald darauf aber das des Hämoglobins (s. 3 der Spektraltafel) auf, wogegen Hämatin unter diesen Bedingungen das Spektrum des Hämochromogens (s. 6 der Spektraltafel) zeigt.

Die Erkennung von Flecken als Blutflecke ist je nach dem Alter derselben und je nach dem Gegenstand, auf welchem dieselben sich befinden, eine mehr oder minder schwierige Aufgabe. Um derartige, häufig schon durch ihr Äußeres verdächtige Flecke auf Kleidungsstücken usw. als Blutflecke zu kennzeichnen, bemüht man sich, in Anbetracht der geringen Menge von Untersuchungsmaterial, welche gewöhnlich in gerichtlichen Fällen nur zur Verfügung steht, in erster Linie stets die Häminkristalle, zu deren Erzeugung bei genügender Sorgfalt schon die kleinste Menge Blutsubstanz hinreicht, darzustellen. Zu diesem Zweck schneidet man aus Zeug die fraglichen Flecke heraus oder schabt sie sorgfältig ab, falls sie sich auf Holz, Stein oder Eisen[1]) befinden. Bringt man alsdann das mit Blut befleckte Zeugstückchen oder die abgeschabte, bluthaltige Masse in wenig kaltes Wasser, so weicht das Blut allmählich auf und das Hämoglobin geht mit rötlicher oder bräunlicher Farbe in Lösung. Den auf diese Weise erhaltenen, von Fasern usw. möglichst freien Auszug läßt man allmählich, Tropfen für Tropfen, auf einem Objektgläschen bei sehr mäßiger Wärme eintrocknen, bringt auf den Rückstand ein winziges Körnchen Kochsalz (gewöhnlich kann der Zusatz von Kochsalz ganz unterbleiben, da die Masse an sich schon zur Genüge davon enthält), legt ein Deckglas derartig darüber, daß es nach der einen Seite etwas klafft, und läßt dann mittels eines Glasstabes einen Tropfen konzentrierter Essigsäure zufließen. Hat sich letzterer durch Kapillarität zwischen Objekt- und Deckglas hineingezogen, so lasse man die Essigsäure zunächst einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, erhitze dann die Masse über einer sehr kleinen Flamme, so daß die Blutsubstanz gelöst wird, und lasse dann auf einem schwach erwärmten Wasserbade allmählich verdunsten. Von Zeit zu Zeit untersucht man dann die Masse mittels des Mikroskops bei etwa 300facher Vergrößerung, um sich von der etwaigen Bildung der charakteristischen Häminkristalle zu überzeugen. Sollten diese Kristalle nicht sogleich auftreten, so füge man wiederholt einen Tropfen Essigsäure zu und erwärme und verdunste von neuem. War in den derartig geprüften Flecken, wenn auch nur in sehr geringer Menge, Blutsubstanz vorhanden, so werden die charakteristischen Häminkristalle sicher zum Vorschein kommen.

Um sich entsprechende Übung in der Erzeugung von Häminkristallen anzueignen, führe man, ehe man zur Prüfung des frag-

---

[1]) Der Blutnachweis an eisernen Gegenständen, wie Messern, Beilen, gelingt mit Hilfe der Teichmannschen Häminkristalle nur dann mit einiger Sicherheit, wenn sich die Blutflecke ohne Beimischung von Eisen- oder Eisenoxydspuren davon trennen lassen. Ist dies nicht ausführbar, so löst man den Blutfarbstoff mit verdünntem Ammoniak ab, filtriert die Lösung durch ein sehr kleines Filter, fügt zu dem Filtrat etwas Tanninlösung und schließlich verdünnte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion. Den Niederschlag läßt man hierauf in einem Spitzglase absetzen, wäscht ihn durch Dekantieren mit wenig Wasser, dem eine Spur Tannin- und Essigsäurelösung zugefügt ist, aus, trocknet ihn bei gewöhnlicher Temperatur auf einem Objektglase und verwendet denselben dann zur Häminprobe.

Es wird sich die Anwendung dieses Verfahrens auch dann empfehlen, wenn das Blut durch größere Mengen von fremden Stoffen, wie Erde, Sand usw., verunreinigt ist. Nimmt das Ammoniak bei der Extraktion der Blutflecke keine besonderen Verunreinigungen auf, so kann man die filtrierte Lösung auch hiermit auf dem Objektglase verdunsten lassen.

Die Extraktion der Blutflecken mit verdünntem Ammoniak ist auch dann zu empfehlen, wenn man befürchtet, daß sehr altes Blut durch Fäulnis, Schimmeln oder durch hohe Temperatur in Essigsäure unlöslich geworden ist.

lichen Blutfleckes schreitet, die gleichen Operationen mit einem selbst hergestellten, möglichst die gleichen Versuchsbedingungen aufweisenden Blutfleck aus.

Wie bereits erwähnt, sind diese Kristalle für Blut in hohem Maße charakteristisch, so daß man, falls deren Darstellung gelang, den fraglichen Fleck mit der größten Bestimmtheit als einen Blutfleck ansprechen kann. Kein anderer Stoff liefert unter den angegebenen Bedingungen Kristalle von der Form (s. Fig. 112), Farbe und Unlöslichkeit der Häminkristalle. Die Darstellung der Häminkristalle gelingt nicht, wenn der Blutfleck mit Stoffen in Berührung war, die mit dem Hämoglobin in Wasser unlösliche Ver-

Fig. 112.



Häminkristalle (300fache Vergrößerung).

bindungen eingehen oder die dasselbe zersetzen, wie z. B. faulende organische Stoffe. Das Alter der betreffenden Flecke ist nur von geringem Einfluß auf die Erzeugung jener Kristalle.

Hat man die Häminkristalle erhalten, so kann das Vorhandensein von Blut noch durch folgende Reaktionen bestätigt werden.

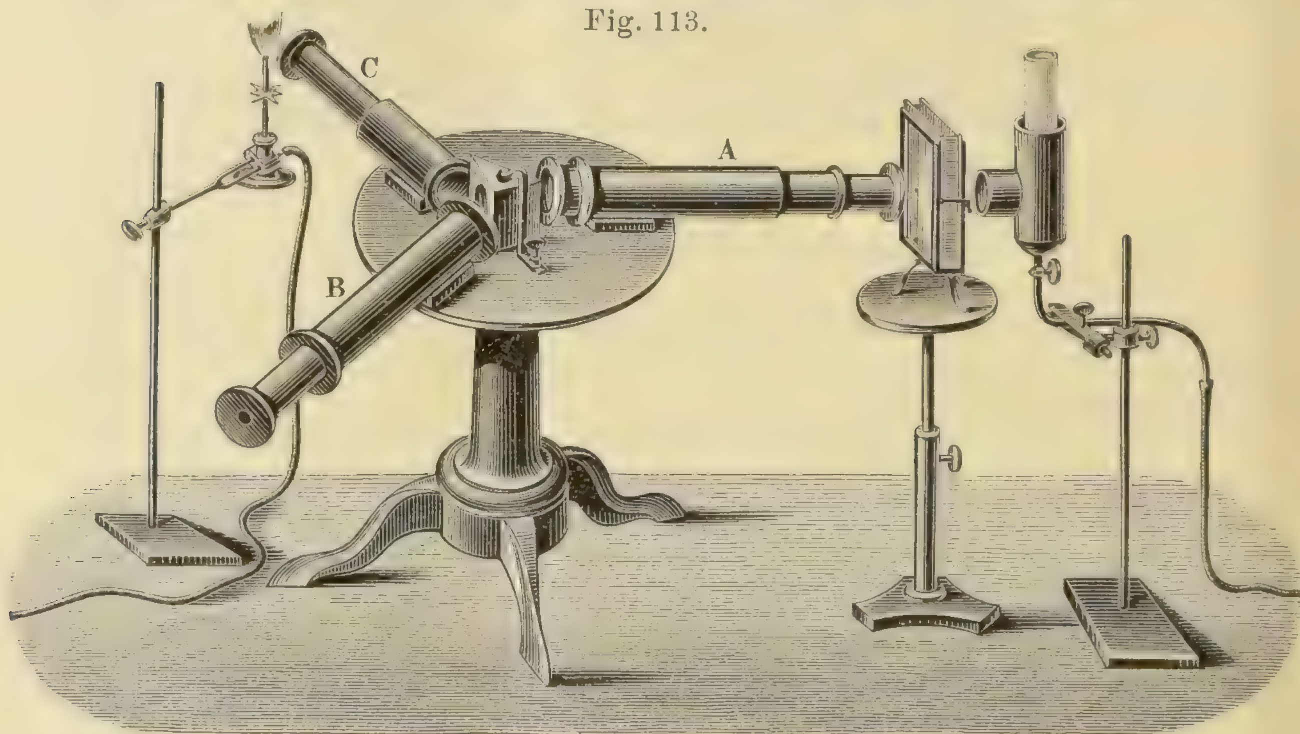
Der zu untersuchende Fleck wird entweder mit Hilfe von Wasser, oder, wenn er sehr alt ist und die Anwesenheit von Eisensalzen nicht ausgeschlossen erscheint, mit verdünntem Ammoniak ausgezogen, der Auszug in letzterem Fall, nach dem Filtrieren, mit Essigsäure schwach übersättigt, und alsdann mit ein wenig alkoholischer, frisch bereiteter Guajaktinktur (1 : 100) vermischt. Tritt nach Verlauf von einiger Zeit keine Blaufärbung ein, so fügt man etwas ozonisiertes Terpentinöl (Terpentinöl, welches längere Zeit in einem Glase mit nicht absolut dicht schließendem Glasstopfen unter zeitweiligem Umschütteln, im Licht aufbewahrt ist) zu, wodurch bei Anwesenheit von Blut nach dem Schütteln entweder sofort oder bei sehr großer Verdünnung nach kurzer Zeit eine mehr oder minder intensive Blaufärbung auftritt. Die Empfindlichkeit der Reaktion wird nach O. Schumm noch vergrößert, wenn man der Mischung nach Verlauf von 2 bis 3 Minuten einige Cubikcentimeter Alkohol zufügt und alsdann einmal umschüttelt. Zweckmäßig ist es auch, zur Kontrolle den gleichen Versuch unter den nämlichen Bedingungen auch nur mit Wasser auszuführen, um die Indifferenz des ozonisierten Terpentinöls gegen die Guajakharzlösung zu konstatieren. Tritt hierbei keine, oder höchstens nur eine blaßgrünliche Färbung ein, so füge man letzterer Mischung eine Spur sehr verdünnter Blutlösung zu, um sich durch die dann sofort eintretende Blaufärbung von der Brauchbarkeit des ozonisierten Terpentinöls zu überzeugen. Das ozonisierte Terpentinöl, an dessen Stelle auch eine reine Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. verwendet werden kann, ist jedoch ebenso wie letztere Lösung vor dem Gebrauch auf die Indifferenz gegen die Guajakharzlösung zu prüfen. Es beruht diese, zuerst von Schönbein angegebene Reaktion auf dem eigentümlichen Verhalten des Hämoglobins zu den sogenannten Ozonträgern, denen es das

Ozon leicht entzieht, um es jedoch ebenso leicht wieder an andere Stoffe, bei obiger Reaktion an das Guajakharz, abzugeben. Da jedoch auch andere Stoffe, ohne Terpentinölzusatz imstande sind, oxydierend und dadurch blaufärbend auf Guajakharz einzuwirken, wie z. B. Eisensalze, Salze von Stickstoffsäuren, Schleim, Speichel usw., so darf obige Reaktion nicht ohne Vorsicht zum Nachweis des Blutes verwendet werden.

Die bluthaltige Flüssigkeit darf für die Guajakprobe weder eine alkalische, noch eine durch Mineralsäuren bedingte saure Reaktion zeigen.

Nach E. Schaer kann die Guajakprobe auf Blut auch in folgender Weise ausgeführt werden: Der auf Blut zu prüfende Fleck wird in einem Porzellanschälchen mit Eisessig befeuchtet und dann mit einigen Tropfen einer wässerigen Chloralhydratlösung von 70 Proz. $^1/_2$ Stunde lang in Berührung gebracht. Diesem Auszug fügt man ein gleiches Volum einer Lösung von 1 Tl. Guajakharz in 100 Tln. 70 proz. wässeriger Chloralhydratlösung zu und

Fig. 113.



überschichtet die hellbraune Mischung mit einigen Tropfen einer Lösung von 15 ccm ozonisiertem Terpentinöl oder 15 ccm einer 3- bis 5 proz. Wasserstoffsuperoxydlösung in 25 ccm Alkohol, 5 ccm Chloroform und 1,5 ccm Eisessig. Bei Gegenwart von Blut tritt alsdann an der Berührungszone eine tief blaue Zone auf, welche sich auf dem weißen Untergrunde des Porzellanschälchens schön abhebt.

An Stelle der alkoholischen Guajakharzlösung ist auch eine alkoholische Benzidin- oder Aloinlösung empfohlen, wobei im ersteren Falle eine blaue, im letzteren eine rote Färbung eintritt, jedoch sind diese Reagenzien nicht empfindlicher als das Guajakharz und sind die Fehlerquellen die gleichen.

Ist die Menge der zur Verfügung stehenden Flecke eine etwas größere, so kann man frische Blutflecke auch spektroskopisch, durch das Vorhandensein des Hämoglobins, erkennen. Zu diesem Zweck behandelt man dieselben mit kaltem Wasser, bringt den filtrierten Auszug in ein Gefäß mit planparallelen Wänden, deren Abstand etwa 1 cm beträgt (Hämatinometer von Hoppe-Seyler), stellt letzteres vor den Spalt des Spektralapparates, beleuchtet die Lösung durch eine Gas- oder Petroleumlampe (s. Fig. 113) und beobachtet alsdann das in dem Apparat hervorgerufene Spektrum. Statt des Hämatinometers kann man auch ein einfaches Parfümgläschen mit plan-

parallelen Wänden und an Stelle eines großen Spektralapparates meist auch ein kleines Taschenspektroskop oder das Blutspektroskop von O. Schumm (s. Archiv der Pharmazie 1909, S. 2) benutzen. Ist in der zu prüfenden Flüssigkeit Blut enthalten, so erscheinen bei genügend dicker Flüssigkeitsschicht die beiden, für das Oxyhämoglobin charakteristischen Absorptionsstreifen (s. 2 der Spektraltafel). Aus letzterem Spektrum läßt sich dann leicht durch Reduktion das Spektrum des reduzierten Hämoglobins und aus diesem wieder das des Oxyhämoglobins erzeugen. Zur Bestätigung führe man, wenn es angeht, das Oxyhämoglobin auch in Hämatin und in Hämochromogen über und beobachte dann deren Spektrum (s. S. 2133).

Es ist bisher keine rote Flüssigkeit bekannt, welche bei Entziehung und Wiederzufuhr von Sauerstoff im Spektroskop die Erscheinungen darbietet wie das Blut. Ähnliche Absorptionsstreifen wie das Oxyhämoglobin liefert zwar alkalische Carminlösung, Streifen wie das reduzierte Hämoglobin, heiße, alkalische Indigcarminlösung, jedoch ist in beiden Fällen eine Entziehung oder Zufuhr von Sauerstoff ohne Einfluß auf die Lage der Streifen.

Die direkte mikroskopische Untersuchung der Blutflecke, d. h. der Versuch des Nachweises der Blutkörperchen, ist nur in sehr seltenen Fällen von Erfolg begleitet. Ähnliches gilt von der Entscheidung der Frage, ob das gefundene Blut vom Menschen oder vom Tier herrührt. Da letzteres bisher nur durch einen Vergleich der Größe der Blutkörperchen oder auf biologischem Wege zu ermöglichen ist, so wird der Chemiker diese Aufgabe wohl meist ablehnen. Zur Erkennung von Menschenblut auf biologischem Wege empfiehlt Uhlenhuth folgendes Verfahren: Defibriniertes Menschenblut wird Kaninchen mehrmals in Zwischenräumen von 6 bis 8 Tagen intraperitoneal eingespritzt. Das Serum eines solchen Tieres gibt dann nur mit einer aus Menschenblut mit Hilfe von physiologischer Kochsalzlösung hergestellten, schwach rot gefärbten Blutlösung eine Trübung bzw. einen Niederschlag, wogegen andere Blutarten nicht verändert werden.

Gänzlich wertlos für den Blutnachweis in Flecken sind die früher gebräuchlichen Untersuchungsmethoden, welche darauf basierten, daß das Blut einen eisenhaltigen Farbstoff und lösliche Eiweißstoffe enthält.

Nachweis von Blut im Harn. Die Anwesenheit von Blut im Harn ergibt sich zunächst durch die mehr oder minder ausgesprochene blutrote Farbe und durch das Vorhandensein von Eiweiß. Erhitzt man derartigen Harn zum Kochen und fügt etwas Salpetersäure zu, so erscheint das koagulierte Eiweiß nicht weiß, sondern mehr oder minder braun gefärbt. Kocht man ferner bluthaltigen Harn nach Zusatz von Natronlauge auf, so erscheinen die ausgeschiedenen Erdphosphate infolge einer Beimengung von Hämatin blutrot gefärbt. Säuert man bluthaltigen Harn mit Eisessig an und schüttelt ihn alsdann mit Äther, so färbt sich letzterer rötlich. Sollte die Ätherschicht emulgieren, so läßt sich dies durch Zusatz einiger Tropfen Alkohol beseitigen.

Zum weiteren Nachweis von Blut im Harn kann ferner das Verhalten desselben im Spektroskop, sowie die Häminprobe dienen. Zu letzterem Zweck macht man 50 bis 100 ccm des zu prüfenden Harns mit Ammoniak schwach alkalisch, fügt dann Gerbsäurelösung und schließlich Essigsäurelösung bis zur sauren Reaktion zu. Der entstandene, braun gefärbte Niederschlag wird hierauf nach dem Absetzen in einem Spitzglase durch Decantieren mit wenig Wasser, dem eine Spur Tannin- und Essigsäurelösung zugefügt ist, ausgewaschen, dann gesammelt, auf Objektgläschen getrocknet und schließlich zur Häminprobe (s. oben) verwendet (Struve).

Der Nachweis des Blutes im Harn kann auch in folgender Weise erbracht werden: 50 bis 100 ccm Harn werden mit $^1/_{10}$ Vol. Zinkacetatlösung

von 3 Proz. versetzt, die Mischung wird dann im Wasserbade erwärmt, bis sich der Niederschlag zusammenballt und letzterer, nach dem Absetzen, auf einem kleinen Filter gesammelt. Ein kleiner Teil dieses Niederschlages ist hierauf auf dem Objektglase vorsichtig zu trocknen und dann zur Häminprobe zu verwenden. Der Rest des Zinkniederschlages wird in Ammoniak gelöst, die Lösung filtriert, durch Nachwaschen des Filters auf 4 bis 5 ccm gebracht und im Reagenzglase mit einigen Cubikcentimetern Petroleumbenzin geschichtet. Nachdem der Blutfarbstoff dieser Lösung durch Zusatz einiger Tropfen weinsäurehaltiger Ferrosulfatlösung (je 1 Tl. Weinsäure und Ferrosulfat, 10 Tle. Wasser) reduziert ist, wird dieselbe, wie oben angegeben, spektroskopisch geprüft (C. H. Wolff).

Das Vorhandensein von Blut im Harn läßt sich häufig auch durch die Guajakharzprobe bestätigen. Zu diesem Zwecke werde der mit Essigsäure angesäuerte und filtrierte Harn mit etwas frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) versetzt, und die Mischung, welche als solche allein keine Färbung annehmen darf, dann mit ozonisierter Terpentinöl- oder Wasserstoffsuperoxydlösung (s. S. 2137 u. f.) überschichtet: Allmähliches Auftreten einer blauen Zone —.

Über den Nachweis des Blutes in den Fäces siehe O. Schumm: Archiv der Pharmazie 1909, S. 15.

Der Nachweis von Methämoglobin, welches in jedem frischen, bluthaltigen Harn enthalten ist, kann nur durch das Spektroskop geführt werden (s. S. 2135).

Blutpräparate sind in neuerer Zeit wegen ihres Eisengehaltes in großer Zahl arzneilich empfohlen. Unveränderten Blutfarbstoff, neben wenig Methämoglobin enthalten: Das im Vakuum eingedampfte, defibrinierte Ochsenblut, *Sanguis tauri siccat.*, Trefusia, das Hämatin-Albumin, das als Sicco oder Hämoferrogen bezeichnete Blutpräparat und einige andere. Einige der als „Hämoglobine" bezeichneten Präparate enthalten im wesentlichen Methämoglobin und Hämatin, andere Präparate, wie das Hämol und Hämogallol, sowie das Hämalbumin enthalten nur veränderte Blutbestandteile.

Das Hämatogen-Hommel soll nach der Patenturkunde derartig gewonnen werden, daß man defibriniertes, frisches Blut im Vakuum mit 20 Proz. aufgekochtem und wieder erkaltetem Wasser, etwas Kreosotlösung (1 : 300) und so viel Alkohol versetzt, daß der Gesamtgehalt daran etwa 7 Proz. beträgt und dann die Mischung bei möglichst niedriger Temperatur eindampft. Hierbei soll so lange ein Wasserzusatz erfolgen, bis die roten Blutkörperchen völlig gelöst sind. Ist dies geschehen, so kann die Temperatur im Vakuum auf 55 bis 60° zur Entfernung des Kreosots gesteigert und das Eindampfen bis auf 60 Proz. der ursprünglichen Blutmenge fortgesetzt werden. Von diesem Liquidum sind schließlich 70 Tle. mit 20 Tln. Glycerin und 10 Tln. Malagawein zu mischen.

G. L. Schmidt läßt Hämatogen durch Schütteln von frischem, defibriniertem Rinderblut mit $^1/_3$ Vol. Äther und Eindampfen des nach mehrtägigem Stehen von dem Äther getrennten Blutes bei 35° auf $^3/_4$ seines Volums darstellen. Dieses Liquidum soll dann noch mit 30 Proz. Glycerin und 10 Proz. Kognak versetzt werden. Ein ähnliches Präparat ist auch das Hämanutrid und das Hämatol.

Die als „Sicco", „Hämoferrogen" und „Rubin" bezeichneten Blutpräparate, welche wasserlösliche, schwarzbraune Pulver bzw. rotbraune, blätterige Massen bilden, scheinen durch Eindampfen von Hämatogenlösung

im Vakuum gewonnen zu sein. Diesen Präparaten stehen nahe die in Pillenform in den Handel kommenden Produkte Sanguinal und Hämoferrum, sowie das sirupartige Hämoglobinextrakt-Pfeuffer, das flüssige, Malagawein enthaltende Hämoglobinalbuminat-Theurer und Ferrhämin-Hertel, das flüssige Dynamogen-Sauer, das pulverförmige Hämoglobin-Nardi und das *Hämoglobin in lamellis* (Merck), das pulverförmige Roborin, 0,38 bis 0,49 Proz. Fe^2O^3 und 77 bis 82 Proz. Stickstoffsubstanzen enthaltend, das Eubiol, ein trockenes, in Wasser lösliches Hämoglobinpräparat, die Eubiose, eine durch CO^2 haltbar gemachte Hämoglobinlösung (30 Proz.), das Hämalbumin, ein in heißem Wasser lösliches, aus Blut bereitetes Eiweißpräparat, das aus Hämoglobin und Malzextrakt bestehende Hämolin und Hämomaltin, das aus Hämatogen dargestellte, wohlschmeckende Hämartol, das durch Einwirkung von Salzsäure auf Rinderblut gewonnene, pulverförmige, in Wasser lösliche Fersan u. a.

Hämol und Hämogallol werden zwei von R. Kobert entdeckte, durch große Resorptionsfähigkeit ausgezeichnete Eisenpräparate genannt, welche durch Einwirkung von Reduktionsmitteln auf den Blutfarbstoff des Rinderblutes erhalten werden. Das durch Einwirkung von Zinkstaub erhaltene Präparat wird als Hämol, das durch Einwirkung von Pyrogallollösung gewonnene als Hämogallol bezeichnet. Das Hämol ist ein schwarzbraunes, das Hämogallol ein rotbraunes Pulver. Das Hämol wird durch Schütteln einer defibrinierten, nicht zu konzentrierten Blutlösung mit Zinkstaub, Abschlämmen des gebildeten Niederschlages, Lösen desselben in Ammoniumcarbonatlösung, Abscheiden des mitgelösten Zinks (Zinkhämol) durch $(NH^4)^2S$ und schließliches Fällen der filtrierten Flüssigkeit durch Salzsäure gewonnen.

Brom-Hämol (Bromgehalt 2,7 Proz.) und Jod-Hämol (Jodgehalt 16,6 Proz.) sollen durch Zusatz von wässeriger oder alkoholischer Brom- oder Jodlösung zur Blutlösung und Neutralisation der Mischung mit Alkali bei 0° dargestellt werden. Braune in Wasser unlösliche Pulver (E. Merck).

Ferrohämol ist ein braunes, fast geschmackloses, 3 Proz. Eisen enthaltendes Pulver. Dasselbe soll nach E. Merck durch Zusatz von verdünnter möglichst neutraler Eisenoxydsalzlösung zu 5proz. Blutlösung und Neutralisation der Mischung mit Sodalösung bei niedriger Temperatur dargestellt werden.

Das Hämalbumin-Dahmen bildet ein dunkelbraunes, in heißem Wasser leicht mit saurer Reaktion lösliches Pulver. Dasselbe scheint aus Blut, welches teilweise durch Pepsin-Salzsäure verdaut ist, hergestellt zu werden.

Milch.

(Kuhmilch.)

Die Milch bildet im normalen Zustande eine undurchsichtige, weiße, wohl auch etwas gelbliche Flüssigkeit von angenehm süßlichem Geschmack und eigenartigem Geruch. Ihre Reaktion ist im frischen Zustande infolge der darin enthaltenen Alkaliphosphate eine amphotere, d. h. sie rötet empfindliches blaues und bläut gleichzeitig empfindliches rotes Lackmuspapier. Das spez. Gew. derselben schwankt bei 15° zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317. Sie verdankt ihre Entstehung dem Blut, und zwar derartig, daß die Bestandteile desselben zunächst zum Aufbau der Milchdrüsenzellen dienen, die dann ihrerseits unter fettiger Degeneration zerfallen und dadurch die Milch bilden (Voit, Fürstenberg, Heidenhain).

Die wesentlichen Bestandteile der Milch sind Wasser, Fett, Caseïn, Lactalbumin, Milchzucker und anorganische Salze. In geringer Menge enthält sie Citrate, Lactoproteïn, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure, sowie auch Spuren von Harnstoff, Kreatin, Kreatinin, Orotsäure[1]) und anderen stickstoffhaltigen Stoffen, sowie von Cholesterin, Lecithin und Enzymen. Das Mengenverhältnis der Einzelbestandteile ist kein konstantes, dasselbe wird in gewissem Grade beeinflußt von der Individualität, dem Alter, der Haltung und Fütterung des Tieres, von der Tageszeit, zu welcher das Melken stattfand, sowie von der Dauer der Lactation. Bildet die Handelsware ein Gemisch der Milch mehrerer Kühe, wie es gewöhnlich der Fall zu sein pflegt, so gleichen sich die kleinen Verschiedenheiten in der Zusammensetzung meist aus. Nachstehende Zahlen mögen die mittlere und die Grenzzusammensetzung der normalen Kuhmilch illustrieren:

					Im Mittel	
Wasser	83,65	bis	90,0	Proz.	87,75	Proz.
Fett	2,80	„	4,5	„	3,40	„
Caseïn	3,0	„	5,0	„	3,20	„
Lactalbumin . . .	0,2	„	0,5	„	0,30	„
Milchzucker	3,0	„	5,5	„	4,60	„
Asche	0,6	„	0,8	„	0,75	„
Trockensubstanz .	10,0	„	16,35	„	12,25	„

Von diesen Bestandteilen finden sich das Caseïn, das Lactalbumin, der Milchzucker und die Aschenbestandteile in der Milch im gelösten Zustande, während das Fett in Gestalt von mikroskopisch kleinen Tröpfchen, deren Durchmesser zwischen 0,0016 und 0,01 mm schwankt, darin emulsionsartig suspendiert ist. Unter dem Mikroskop erscheint daher die Milch als ein klares Liquidum, in welchem zahllose, stark lichtbrechende, klare Kügelchen von ungleicher Größe sich befinden. Die Meinungen über den Bau der Fettkügelchen sind geteilt. Während von der einen Seite behauptet wird, daß die Milchkügelchen von einer sehr feinen, unsichtbaren Membran eingeschlossen sind (Hoppe-Seyler, Fleischmann u. a.), wird letzteres von der anderen Seite in Abrede gestellt und angenommen, daß die Fettkügelchen durch Molekularattraktion nur von einer Schicht Caseïnlösung umgeben und hierdurch am Zusammenfließen verhindert werden (Quevenne, Soxhlet u. a.). Für erstere Ansicht scheint der Umstand zu sprechen, daß man der Milch durch Schütteln mit Äther das Fett nicht oder doch nur sehr langsam entziehen kann, für letztere, jetzt wohl allgemein angenommene, dagegen, daß die Fettentziehung eine vollständige ist, wenn man dem Äther $^1/_4$ Volum Alkohol zusetzt.

In Anbetracht des Umstandes, daß die Milch, eines der wichtigsten Nahrungsmittel des Menschen, sehr häufig den Gegenstand von Fälschungen bildet, soll in Nachstehendem sowohl die chemische Analyse derselben, als auch deren Prüfung und Wertschätzung, unter Berücksichtigung der Bedürfnisse der Marktkontrolle, in gedrängter Kürze einer Besprechung unterworfen werden.

---

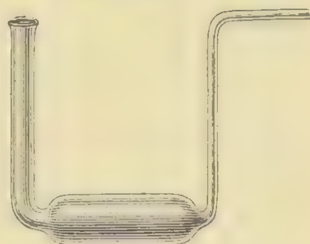
[1]) Die Orotsäure: $C^5H^4N^2O^4 + H^2O$ kann aus den von Eiweiß befreiten Molken durch Basisch-Bleiacetat gefällt werden. Farblose, in Wasser wenig lösliche Kristalle, die sich bei 260° zersetzen. Bei der Oxydation mit $KMnO^4$ liefert die Orotsäure Harnstoff. Dieselbe scheint zu dem Uracil (s. S. 2098) in Beziehung zu stehen.

a) Bestimmung der Einzelbestandteile der Milch.

Soll die Analyse der Milch auch wirklich die Zusammensetzung derselben ergeben, so ist schon auf die Probenahme der Milch Wert zu legen. Handelt es sich nur um ein Quantum Milch, welches zur Untersuchung übergeben wird, so hat man dasselbe, ehe man die zur Analyse zu verwendenden Proben davon nimmt, durch tüchtiges Schütteln sorgfältig zu mischen. Soll die Milch untersucht werden, welche von einer Kuh während eines ganzen Tages produziert wird, so sind Proben der zu den verschiedenen Tageszeiten gewonnenen Milchmengen miteinander in dem Verhältnis zu mischen, in welchem die einzelnen Milcherträge zu den verschiedenen Tageszeiten zueinander standen.

1. Trockensubstanz. Um den Trockensubstanzgehalt der Milch, d. h. die Summe der in derselben enthaltenen nicht flüchtigen Bestandteile mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen, fülle man ein Liebigsches Trockenröhrchen (Fig. 114) etwa zu ein Drittel mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem Seesand an, wäge alsdann den Apparat mit Inhalt genau, lasse hierauf etwa 5 ccm einer Durchschnittsprobe der zu untersuchenden Milch durch den weiteren Schenkel des Röhrchens auf den Sand fließen, wäge abermals und trockne endlich die Masse im Wasser- oder Luftbade bei 100° in einem Strom trockenen Wasserstoffgases, welchen man durch den engeren Schenkel des Trockenröhrchens einleitet, vollkommen aus. Nach dem Erkalten der eingetrockneten Masse in einem trockenen Luftstrom werde das Trockenröhrchen gewogen, die Operationen zur Erzielung eines konstanten Gewichtes wiederholt und schließlich aus der Gewichtszunahme des Röhrchens, unter Berücksichtigung der angewendeten Milchmenge, der Trockensubstanzgehalt berechnet.

Fig. 114.



In einfacherer und doch für die Praxis genügend genauer Weise läßt sich der Trockensubstanzgehalt der Milch auch in der Weise bestimmen, daß man in einem flachen, gewogenen Tiegel 1 bis 1,5 g Milch im Wasserbade eindampft und den Rückstand dann bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet, oder daß man in ein sehr dünnwandiges Glasschälchen, sogenanntes Hofmeistersches Schälchen, etwa 10 g ausgeglühten, im Exsiccator erkalteten Seesandes bringt, Schälchen nebst Inhalt wägt, hierauf so viel Milch hineinschüttet, als der Sand aufzusaugen vermag, abermals wägt und die Mischung zunächst im Wasserbade, dann im Luftbade bei 100° bis zum konstanten Gewicht trocknet.

Ein sehr bequemes Verfahren zur Bestimmung von Trockensubstanz und Fett ist das folgende, von Th. Dietrich angegebene: Filtrierpapier wird in etwa 27 cm lange und 10 cm breite Streifen geschnitten, über einen soliden Holzzylinder von 30 mm Durchmesser fest gewickelt und hierdurch eine 7 bis 8 cm hohe, unten geschlossene Papierhülse hergestellt (s. S. 2145). Hierauf fertigt man in gleicher Weise eine Hülse von Watte, die genau in die Papierhülse hineinpaßt, indem man von bester, entfetteter Verbandwatte dem Papier entsprechend lange und breite Streifen schneidet, diese um einen Zylinder von etwa 20 mm Durchmesser sehr fest aufwickelt, unten zu einem Zipfel zusammendreht und diese Hülse dann mittels des Holzzylinders in die Papierhülse einfügt. Durch mehrmaliges Aufstoßen des Holzzylinders wird die am Boden befindliche Watte fest zusammengepreßt und so ein dichter Boden von Watte gebildet. Nach dem Herausziehen

des Holzzylinders resultiert ein Hohlzylinder, dessen Watteschicht 4 bis 5 mm stark ist. Nachdem dieser Hohlzylinder noch zur Hälfte lose mit Watte gefüllt ist, wird derselbe im Wägegläschen bei 100° bis zum konstanten Gewicht (A) getrocknet. In einem Wägegläschen wägt man alsdann 15 bis 20 g der gut umgeschüttelten Milch genau ab, gießt dieselbe (15 bis 18 g) vorsichtig in die Wattehülse und wägt das entleerte Gläschen zurück. Die mit Milch beschickte Hülse stellt man auf ein kleines Glasschälchen mit flachem Boden und mit diesem in einen Trockenschrank von 60 bis 80°. Ist die Milch verdampft, so trocknet man schließlich bei 100° im Wägegläschen bis zum konstanten Gewicht (B) und ermittelt nach dem Erkalten die Trockensubstanz aus der Differenz (B—A). Ist die Wattehülse sorgfältig angefertigt, so sickert beim Trocknen keine Milch hindurch.

Soll zur Trockensubstanz- und Fettbestimmung das Adamssche Verfahren benutzt werden, so lasse man 5 bis 10 g Milch aus einem später zurückzuwägenden Bechergläschen in eine zuvor bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknete, durch einen dünnen Platindraht zusammengehaltene Filtrierpapierrolle (aus einem 56 cm langen und 6,5 cm breiten, fettfreien Streifen gefertigt) möglichst vollständig aufsaugen und verfahre dann, wie oben angegeben ist.

2. Caseïn. Zur Bestimmung des Caseïns verdünne man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe der zu prüfenden Milch mit der 15- bis 20fachen Menge Wasser, füge dann in der Kälte, unter Umrühren, tropfenweise stark verdünnte Essigsäure zu, bis sich das Caseïn als flockiger Niederschlag abscheidet und leite hierauf noch $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde lang einen Strom von Kohlensäureanhydrid durch die Flüssigkeit. Das abgeschiedene Caseïn + Fett werde sodann auf einem gewogenen Filter gesammelt, zunächst mit Wasser, hierauf mit absolutem Alkohol und endlich mit Äther so lange ausgewaschen, bis bei der Verdunstung des Filtrates kein Rückstand mehr verbleibt, und schließlich bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Vollständiger als durch Auswaschen mit Äther läßt sich das Fett entfernen, wenn man das mit Wasser und Alkohol gewaschene Caseïn in einem Kölbchen mit Äther digeriert und es alsdann auf das ursprüngliche Filter zurückbringt, oder wenn man Filter nebst Inhalt nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol im Soxhletschen Fettextraktionsapparat (s. unten) mit Äther auszieht.

3. Lactalbumin. Das in der Milch enthaltene Lactalbumin befindet sich in dem Filtrat des nach obigen Angaben kalt abgeschiedenen Caseïns. Um es zu bestimmen, wird das Filtrat aufgekocht und das abgeschiedene Coagulum, nach vollständiger Klärung, alsdann ebenso wie das Caseïn zur Wägung gebracht.

4. Gesamtmenge der Albuminate. Durch Essigsäure, selbst unter Anwendung von Wärme, wird ein kleiner Teil der in der Milch enthaltenen Eiweißstoffe, das sogenannte Lactoproteïn, nicht gefällt. Handelt es sich daher um eine Bestimmung der Gesamtmenge der Albuminate, so ist diesem Umstande dadurch Rechnung zu tragen, daß man die in der Milch enthaltenen Eiweißstoffe nicht durch Essigsäure, sondern durch frisch gefälltes Kupferhydroxyd abscheidet. Zu diesem Zwecke fügt man nach Ritthausen zu 10 ccm Milch, die auf 200 ccm verdünnt sind, zunächst 5 ccm Kupfersulfatlösung (63,5 g Kupfersulfat zu 1000 ccm Lösung), hierauf einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und alsdann unter Umschwenken tropfenweise so viel Ätzalkalilösung (50 g Kalihydrat in 1000 ccm Wasser) zu, daß die Mischung neutral oder doch nur sehr schwach sauer reagiert, mithin die vorübergehend durch die Anwesenheit des Phenolphtaleïns eintretende Rotfärbung eben noch wieder verschwindet. In keinem Fall darf die Flüssigkeit alkalisch

reagieren, da beim geringsten Alkaliüberschuß ein Teil des ausgeschiedenen Caseïnkupfers wieder in Lösung geht und die Flüssigkeit trübe bleibt, während im entgegengesetzten Fall rasches Absetzen des Niederschlages und vollständige Klärung erfolgt. Ist letztere Erscheinung eingetreten, so filtriert man den Niederschlag durch ein gewogenes Filter von der völlig klaren und farblosen Flüssigkeit ab, wäscht ihn zunächst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und endlich zur vollständigen Entfernung des mit niedergerissenen Fettes mit Äther (s. Caseïnbestimmung). Der auf diese Weise resultierende Niederschlag, welcher die Gesamtmenge der Proteïnsubstanzen gebunden an Kupferoxyd enthält, wird hierauf bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet, nach dem Erkalten gewogen, dann vorsichtig bei Luftzutritt bis zur vollständigen Verbrennung der Proteïnsubstanzen geglüht und das Gewicht des zurückbleibenden, kohlefreien Kupferoxyds von dem des Proteïn-Kupferoxyds abgezogen. Die Differenz beider Gewichte entspricht der Menge von Proteïnstoffen, welche in 10 ccm der angewendeten Milch enthalten war. Um die 10 ccm Milch in Gramme umzurechnen, nimmt man als durchschnittliches spez. Gew. derselben 1,03 an, setzt also 10 ccm Milch = 10,3 g. Die Menge des in obigem Proteïn-Kupferoxydniederschlag enthaltenen Proteïns kann auch durch Ermittelung des Stickstoffgehaltes desselben nach Kjeldahl (s. S. 14) und Multiplikation dieses Wertes mit 6,37 (unter Annahme eines Stickstoffgehaltes von 15,7 Proz. im Caseïn) bestimmt werden.

5. Stickstoff. Um den Gesamtstickstoffgehalt der Milch zu ermitteln, dampft man 20 g davon in einem Kölbchen fast zur Trockne und bestimmt in dem Rückstande den Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 14). Der ermittelte Stickstoff, multipliziert mit 6,37, ergibt dann annähernd ebenfalls den Gesamtgehalt an Eiweißstoffen (Caseïn + Lactalbumin + Lactoproteïn).

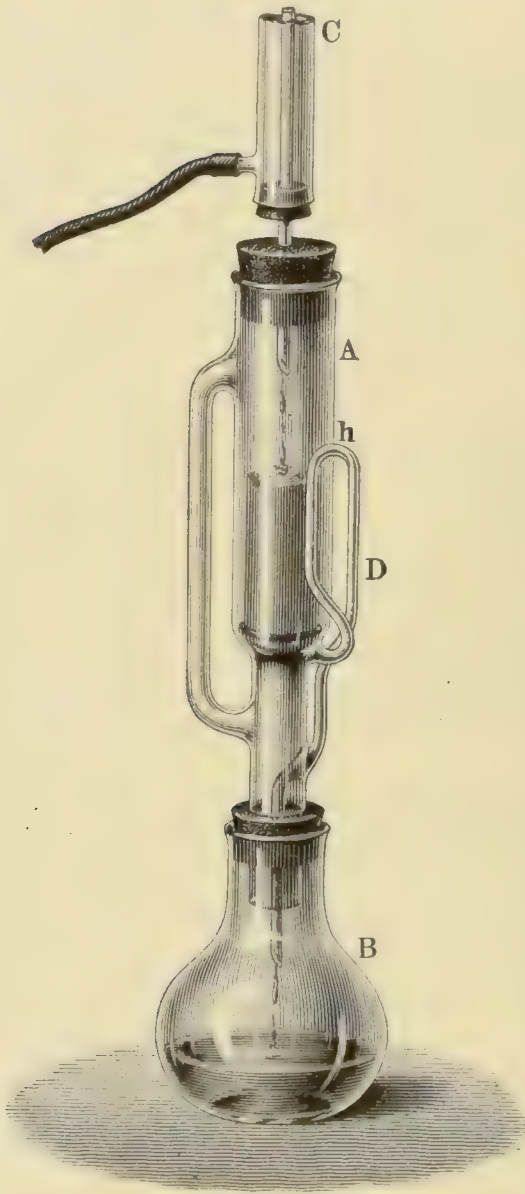
6. Fettgehalt. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch dient entweder die nach 1. erhaltene Trockensubstanz, d. h. die mit Sandzusatz oder in der Wattehülse (nach Dietrich) gewogenen Rückstände, oder direkt eine Probe der ursprünglichen Milch.

Im ersteren Fall extrahiert man die mit Sand eingedampfte Milch oder die in der Wattehülse gewogene Trockensubstanz (soll nur das Fett und nicht auch die Trockensubstanz ermittelt werden, so genügt natürlich das Austrocknen bei 60 bis 80°) in einem geeigneten Extraktionsapparat mit Äther, verdunstet dann das Lösungsmittel und wägt das zurückbleibende Fett. Von den Extraktionsapparaten, welche hierzu Verwendung finden, ist der von Soxhlet konstruierte (Fig. 115 [1]) der zweckentsprechendste. Die mit Sand eingedampfte (s. oben 1.) und hierauf samt dem Hofmeisterschen Schälchen zerriebene Milch wird in eine zylindrische Hülse von Filtrierpapier gefüllt, welche folgendermaßen angefertigt wird: Man rollt um einen zylindrischen Holzkern, dessen Durchmesser etwa 4 mm geringer ist als die Weite des Extraktionszylinders *A*, ein Stück Filtrierpapier zweimal herum, läßt dasselbe an der ebenen Basis des Holzzylinders etwa 15 mm über den Rand des Holzstückes überstehen, bricht diesen überstehenden Teil derartig um, wie man ein Paket schließt, und ebnet den auf diese Weise gebildeten Boden der Hülse durch kräftiges Aufdrücken. Der Äther filtriert durch eine derartige Papierhülse, deren Boden man noch mit etwas fettfreier Watte bedecken

[1]) Die neueren, nach Th. Dietrich konstruierten Apparate haben keine Korkverschlüsse, sondern bei ihnen ist der Kühler *C* und der Extraktionsapparat *A* mit einem Glasansatz versehen, der in die entsprechenden Teile eingeschliffen ist.

kann, ebenso klar wie durch ein gewöhnliches Filter. Nach dem Einfüllen der zu extrahierenden Masse legt man etwas fettfreie Watte auf dieselbe, um ein Herausschleudern des Pulvers durch die einfallenden Äthertropfen zu verhindern. Damit die am Boden des Extraktionszylinders *A* befindliche Heberöffnung durch die Hülse nicht verschlossen werde, stellt man letztere auf ein Stück Drahtnetz oder auf einen 3 bis 4 mm breiten Blechring, und zwar derartig, daß der obere Rand der Papierhülse sich wenigstens 3 mm unter dem höchsten Punkt *h* der Heberkrümmung befindet, da anderenfalls der Rand der Hülse Fett zurückhält. Es ist ferner zu beachten, daß der in dem Kühler *C* wieder kondensierte Äther wieder in die Hülse tropfe. Den derartig hergerichteten Apparat verbindet man alsdann mit dem genau gewogenen, trockenen Kölbchen *B*, welches etwa 25 ccm wasserfreien, vollständig flüchtigen Äthers enthält, gießt hierauf in den Extraktionszylinder *A* noch so viel Äther, daß er durch den Heber überfließt, und stellt dann das Kölbchen auf ein mäßig erwärmtes Wasserbad, nachdem der Apparat mit einem Rückflußkühler mit etwas weitem Kühlrohr oder noch zweckmäßiger mit einem Soxhletschen Kugelkühler in Verbindung gebracht ist. Sobald aus dem Kölbchen so viel Äther nach *A* überdestilliert ist, daß letzterer das Niveau *h* erreicht hat, fließt derselbe, nach Auflösung des zu extrahierenden Fettes, durch den Heber *D* nach dem Kölbchen zurück, um von dort von neuem nach *A* überzudestillieren und die auszuziehende Masse abermals zu entfetten. Wird das Kölbchen *B* konstant auf 60 bis 70° erwärmt, so wird die zu extrahierende Substanz in einer halben bis einer Stunde durch die intermittierende Wirkung des Hebers *D* 12- bis 14 mal mit Äther regelrecht ausgelaugt. Zur größeren Sicherheit setzt man das Extrahieren 2 bis 3 Stunden lang fort. Von der in dem Kölbchen *B* befindlichen Fettlösung wird schließlich der Äther verjagt oder nach Entfernung der extrahierten Papierhülle in den Extraktionszylinder *A* abdestilliert, der Rückstand 1 bis 2 Stunden bei 100° getrocknet und gewogen.

Fig. 115.



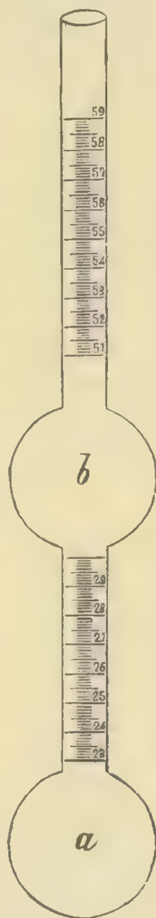
Sollte die Milch mit Sand nicht in einem Hofmeisterschen, sondern in einem gewöhnlichen Schälchen eingedampft sein, so ist der Verdampfungsrückstand sorgfältig herauszukratzen und das Schälchen mehrfach mit Äther nachzuspülen, welchen man dann in den Extraktionszylinder *A* eingießt.

Die Wattehülsen, welche die zu extrahierende Trockensubstanz enthalten, können direkt in den Soxhletschen Apparat eingesetzt werden.

Um den Fettgehalt direkt in der zu untersuchenden Milch zu ermitteln, empfiehlt sich bei Einzelbestimmungen das einfache und zugleich sehr exakte Verfahren von Schmid-Bondzynski, bei Massenbestimmungen (Molkereibetrieb) das aräometrische Verfahren von Soxhlet oder noch mehr das acid-butyrometrische Verfahren von Gerber.

Zur Ermittelung des Fettgehaltes der Milch nach Schmid-Bondzynski dient der durch Fig. 116 illustrierte Apparat. In die Kugel *a* desselben bringt man mit Hilfe einer Pipette 10 ccm der vorher gut durchgeschüttelten Milch, sowie 10 ccm rauchender Salzsäure (vom spez. Gew. 1,19) und erhitzt diese Mischung auf dem Drahtnetz, bis das ausgeschiedene Caseïn gelöst ist und die Mischung durch entweichende Gasblasen in lebhaftes Aufwallen gerät. Da diese Operation nur etwa 1 Minute in Anspruch nimmt, so hält man den Apparat direkt mit der Hand auf dem erhitzten Drahtnetz. Die etwas bräunlich gefärbte, durch die ausgeschiedenen Fetttröpfchen schwach getrübte Flüssigkeit wird hierauf auf etwa 40° abgekühlt, das Rohr soweit mit Äther gefüllt, daß der oberste Teilstrich der Skala noch nicht erreicht wird, das Rohr dann mit einem guten Korkstopfen fest verschlossen und der Inhalt 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach Verlauf von ½ Stunde liest man das Volum der klaren Ätherfettschicht ab, indem man an der Skala oben und unten je den unteren Meniskus berücksichtigt und die Differenz beider Ablesungen als das gesuchte Volumen notiert. Von dieser Ätherfettschicht mißt man hierauf mit einer Pipette vorsichtig 20 ccm ab, bringt dieselben in ein leichtes, genau gewogenes, trockenes Kölbchen, dunstet den Äther bei mäßiger Wärme ab, trocknet das restierende Fett bei 100° bis zum konstanten Gewicht und wägt. Die Berechnung des erzielten Resultats ist sehr einfach. Angenommen, die Ätherfettschicht habe bei der Ablesung oben 53,4 und unten 24,6 ergeben, das Volumen derselben habe also 53,4 — 24,6 = 28,8 ccm betragen und das aus 20 ccm dieser Ätherfettlösung gewonnene Milchfett habe 0,223 g gewogen, so enthielten die gesamten 28,8 ccm Ätherfettlösung 0,321 g Fett:

Fig. 116.



$$20 : 0{,}223 = 28{,}8 : x; \quad x = 0{,}321.$$

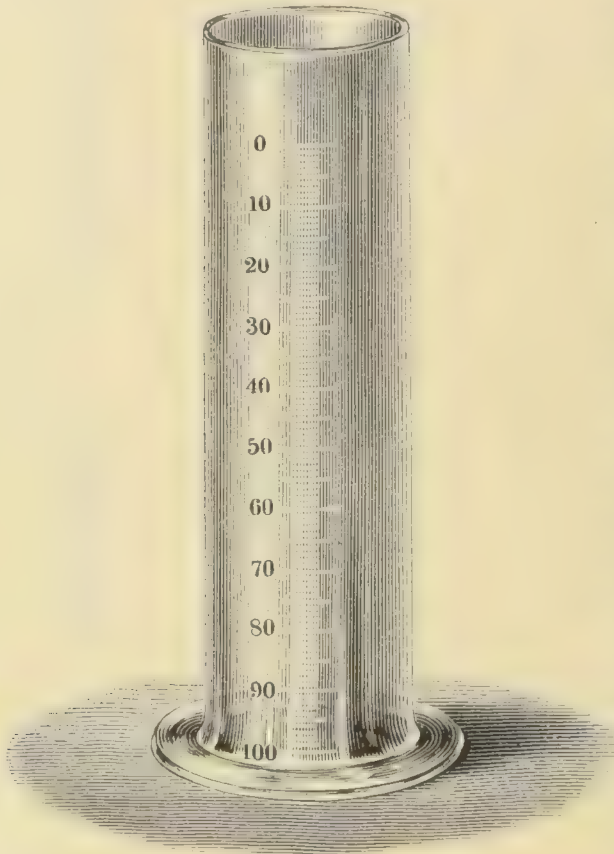
10 ccm Milch (= 10,3 g) enthalten somit 0,321 g Fett = 3,11 Proz.

$$10{,}3 : 0{,}321 = 100 : x; \quad x = 3{,}11.$$

Das Soxhletsche aräometrische Verfahren beruht darauf, daß beim Schütteln gemessener Mengen von Milch, Kalilauge und Äther das Fett vollständig in den Äther hineingeht und sich infolgedessen die Konzentration dieser Ätherfettlösung bzw. der Fettgehalt derselben, direkt durch eine genaue Bestimmung des spez. Gew. ermitteln läßt. Zu diesem Zweck werden 200 ccm Milch mit 10 ccm Kalilauge von 1,26 bis 1,27 spez. Gew. und 60 ccm wasserhaltigen Äthers geschüttelt, die klar abgesetzte Ätherfettlösung dann mit Hilfe eines Kautschukgebläses in einen Zylinder gedrückt, in welchem sich ein Aräometer befindet und mit diesem bei 17,5° das spez. Gew. der Ätherfettlösung ermittelt. Mit Hilfe von Tabellen, welche dem Apparat, im Verein mit einer genauen Beschreibung der Handhabung desselben, beigegeben sind, kann man schließlich den Fettgehalt der Milch, der dem abgelesenen spez. Gew. entspricht, direkt finden. Der Preis eines derartigen, unter Umständen jedoch ziemlich viel Äther konsumierenden Apparates stellt sich auf 55 ℳ.

Nach dem sehr schnell und dabei durchaus exakt arbeitenden Gerberschen acid-butyrometrischen Verfahren bringt man in ein besonderes, mit Skala versehenes Röhrchen 10 ccm Schwefelsäure von 1,820 bis 1,825 spez. Gew., 1 ccm Amylalkohol und 11 ccm Milch, verschließt das Röhrchen mit einem Kautschukstopfen und schüttelt die Mischung um. Nachdem das Röhrchen noch einige Minuten lang in Wasser von 60 bis 70⁰ eingetaucht gewesen ist, wird es dreimal je 2 bis 3 Minuten lang in der Kreisel-Zentrifuge ausgeschleudert, von neuem einige Minuten in Wasser von 60 bis 70⁰ eingetaucht und alsdann der Fettgehalt der untersuchten Milch direkt an der Skala abgelesen. In dieser Kreisel-Zentrifuge, welche auch zur Wasserbestimmung in der Butter und zu anderen Zwecken dienen kann, können gleichzeitig 8 bis 24 Milchproben ausgeschleudert werden. Der Preis einer solchen Zentrifuge, einschließlich der zur Milchfettbestimmung erforderlichen Röhrchen, ist für die einfachste Form („Ideal“) 20 ℳ.

Fig. 117.



Über weitere Methoden der Fettbestimmung in der Milch siehe unten.

7. Rahmgehalt. Um die Rahmmenge zu bestimmen, welche eine Milch abzuscheiden imstande ist, füllt man dieselbe in gut gemischtem Zustande in einen 4 cm weiten, 100 ccm fassenden, graduierten Zylinder, läßt sie 24 Stunden bei mittlerer Temperatur (15⁰) stehen und sieht dann zu, wieviel Raumteile Rahm sich auf der Milch befinden. Gewöhnlich benutzt man zu diesem Zweck das Cremometer von Chevalier (Fig. 117), welches bis zum Nullpunkt mit Milch angefüllt, direkt gestattet, die Raumteile Rahm an der darin befindlichen Skala abzulesen. Gute ganze Milch scheidet gewöhnlich 10 bis 14 Proz., Marktmilch 6 bis 8 Proz. Rahm ab. Die Bestimmung der Rahmmenge hat für die Beurteilung der Milch jedoch nur einen untergeordneten Wert, da ein hoher Rahmgehalt nicht mit Sicherheit auch einen hohen Fettgehalt bedingt und umgekehrt.

Am Boden des Cremometers scheide sich kein Schmutz usw. ab. Zur quantitativen Bestimmung des Schmutzes lasse man 1 Liter der gut durchgeschüttelten Milch 2 bis 3 Stunden lang in einem hohen Zylinder absetzen, trenne alsdann die über dem Bodensatz befindliche Milch mit Hilfe eines Hebers bis auf 30 bis 40 ccm und verdünne hierauf diesen Milchrest mit Wasser zu 1 Liter. Nach abermaligem Absetzen wiederhole man diese Operation, bis das Wasser klar bleibt, sammle dann den Bodensatz auf einem gewogenen Filter, wasche ihn zunächst mit Alkohol, dann mit Äther aus und trockne schließlich bei 100⁰ bis zum konstanten Gewicht. Der durchschnittliche Gehalt an Schmutz beträgt etwa 10 mg im Liter.

8. Milchzucker. Über die quantitative Bestimmung des Milchzuckers in der Milch s. S. 1010.

9. Asche. Zur Bestimmung des Aschengehaltes dampft man 25 g der zu prüfenden Milch in einem Platintiegel oder besser in einem flachen Platinschälchen nach Zusatz einiger Tropfen Essigsäure im Wasserbade zur Trockne ein, verkohlt den Rückstand vollständig, zieht die verkohlte Masse mehrmals mit heißem Wasser aus und gießt jedesmal die erzielte Lösung von der Kohle klar ab. Die im Tiegel bzw. im Schälchen verbleibende Kohle wird alsdann nach abermaligem Trocknen durch starkes Glühen weiß gebrannt, hierauf der wässerige Auszug nach und nach zugesetzt, verdampft, der Rückstand schwach geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Die direkte Einäscherung der eingedampften Milch liefert ungenaue Resultate, da durch die hohe Temperatur, welche die Verbrennung der ausgeschiedenen Kohle erfordert, etwas Chlornatrium verflüchtigt wird.

10. Säuregehalt. 50 ccm der gut durchgeschüttelten Milch werden mit 2 ccm alkoholischer Phenolphtaleïnlösung von 2 Proz. versetzt und das Gemisch hierauf mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge bis zur schwachen Rotfärbung titriert. Die angewendete Milch darf hierbei nicht mit Wasser verdünnt werden (Soxhlet, Henkel). Unter einem Säuregrad versteht man die Anzahl Cubikcentimeter von $^1/_4$-Normal-Kalilauge, welche zur Neutralisation von 100 ccm Milch erforderlich sind. Frische Milch zeigt 2 bis 4 Säuregrade; einige Stunden nach dem Melken erhöht sich die Azidität auf 6 bis 7,5 Säuregrade.

b) Abgekürzte Milchanalyse.

Für die polizeiliche Kontrolle der Marktmilch ist es notwendig, die Milch mittels Methoden zu prüfen, welche unbeschadet der Genauigkeit, innerhalb sehr kurzer Zeit, und zwar möglichst ohne Laboratorium und ohne Schulung in chemischen Arbeiten, ausgeführt werden können. Die in diesem Sinne brauchbaren Methoden bestehen in einer Betrachtung der Farbe und äußeren Beschaffenheit, einer Prüfung des Geruchs, Geschmacks und der Reaktion, einer Bestimmung des spez. Gew. und eventuell weiter in einer Ermittelung des Fettgehaltes.

1. Reaktion. Wie bereits S. 2141 erwähnt, ist die Reaktion der frischen Milch eine amphotere, d. h. normale Milch verändert sowohl empfindliches blaues, als auch empfindliches rotes Lackmuspapier. Wendet man nur violett gefärbtes Lackmuspapier (s. S. 2050) zur Prüfung an, so wird dieses durch normale Milch keine Veränderung erleiden.

2. Spezifisches Gewicht. Das spez. Gew. der normalen Milch schwankt bei 15° zwischen 1,029 und 1,033, im Mittel beträgt es 1,0317; das spez. Gew. der abgerahmten oder sogenannten blauen Milch schwankt zwischen 1,0325 und 1,0365, es beträgt im Mittel 1,0345. Wird die Milch mit Wasser verfälscht, so muß sie eine Erniedrigung des spez. Gew. erleiden, wird sie dagegen mehr oder minder stark abgerahmt, so muß das spez. Gew. eine Erhöhung erfahren. In beiden Fällen wird also eine genaue Bestimmung des spez. Gew., unter Berücksichtigung der äußeren Beschaffenheit, wesentliche Anhaltspunkte für die Beurteilung der Milch liefern. Die durch Wasserzusatz bedingte Verminderung des spez. Gew. beträgt für normale und für abgerahmte Milch:

	Normale Milch	Abgerahmte Milch
rein	1,029 bis 1,033	1,0325 bis 1,0365
$^1/_{10}$ Wasser . . .	1,026 „ 1,029	1,029 „ 1,0325
$^2/_{10}$ „ . . .	1,023 „ 1,026	1,026 „ 1,029
$^3/_{10}$ „ . . .	1,020 „ 1,023	1,0225 „ 1,026
$^4/_{10}$ „ . . .	1,017 „ 1,020	1,0195 „ 1,0225
$^5/_{10}$ „ . . .	1,014 „ 1,017	1,016 „ 1,0195

Tabelle I.

Korrektionstabelle für ganze Milch (Chr. Müller).

Wärmegrade der Milch nach Celsius.

Grade am Lactodensimeter	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	
14	13,2	13,3	13,4	13,5	13,6	13,7	13,8	14,0	14,1	14,2	14,4	14,6	14,8	15,0	15,2	15,4	15,6	1
15	14,2	14,3	14,4	14,5	14,6	14,7	14,8	15,0	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	16,0	16,2	16,4	16,6	1
16	15,2	15,3	15,4	15,5	15,6	15,7	15,8	16,0	16,1	16,3	16,5	16,7	16,9	17,1	17,3	17,5	17,7	1
17	16,2	16,3	16,4	16,5	16,6	16,7	16,8	17,0	17,1	17,3	17,5	17,7	17,9	18,1	18,3	18,5	18,7	1
18	17,2	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	18,0	18,1	18,3	18,5	18,7	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7	1
19	18,2	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7	2
20	19,1	19,2	19,3	19,4	19,5	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7	2
21	20,1	20,2	20,3	20,4	20,5	20,6	20,8	21,0	21,2	21,4	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	2
22	21,1	21,2	21,3	21,4	21,5	21,6	21,8	22,0	22,2	22,4	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	2
23	22,1	22,2	22,3	22,4	22,5	22,6	22,8	23,0	23,2	23,4	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	2
24	23,1	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,8	24,0	24,2	24,4	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	2
25	24,0	24,1	24,2	24,3	24,5	24,6	24,8	25,0	25,2	25,4	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,8	2
26	25,0	25,1	25,2	25,3	25,5	25,6	25,8	26,0	26,2	26,4	26,6	26,9	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	2
27	26,0	26,1	26,2	26,3	26,5	26,6	26,8	27,0	27,2	27,4	27,6	27,9	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	2
28	26,9	27,0	27,1	27,2	27,4	27,6	27,8	28,0	28,2	28,4	28,6	28,9	29,2	29,4	29,6	29,9	30,1	3
29	27,8	27,9	28,1	28,2	28,4	28,6	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,9	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	3
30	28,7	28,8	29,0	29,2	29,4	29,6	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,9	31,2	31,4	31,6	31,9	32,2	3
31	29,7	29,8	30,0	30,2	30,4	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,7	32,0	32,3	32,5	32,7	33,0	33,3	3
32	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,7	33,0	33,3	33,6	33,8	34,1	34,4	3
33	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,7	34,0	34,3	34,6	34,9	35,2	35,5	3
34	32,5	32,7	32,9	33,1	33,3	33,5	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	3
35	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,7	35,0	35,2	35,4	35,7	36,0	36,3	36,6	36,9	37,2	37,5	3

Tabelle II.

Korrektionstabelle für abgerahmte Milch (Chr. Müller).

Wärmegrade der Milch nach Celsius.

Grade am Lactodensimeter	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
18	17,3	17,4	17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,0	18,1	18,2	18,4	18,6	18,8	18,9	19,1	19,3	19,5	19,7
19	18,3	18,4	18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,0	19,1	19,2	19,4	19,6	19,8	19,9	20,1	20,3	20,5	20,7
20	19,3	19,4	19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,0	20,1	20,2	20,4	20,6	20,8	20,9	21,1	21,3	21,5	21,7
21	20,3	20,4	20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,0	21,1	21,2	21,4	21,6	21,8	21,9	22,1	22,3	22,5	22,7
22	21,3	21,4	21,5	21,6	21,7	21,8	21,9	22,0	22,1	22,2	22,4	22,6	22,8	22,9	23,1	23,3	23,5	23,7
23	22,3	22,4	22,5	22,6	22,7	22,8	22,9	23,0	23,1	23,2	23,4	23,6	23,8	23,9	24,1	24,3	24,5	24,7
24	23,2	23,3	23,4	23,5	23,6	23,7	23,9	24,0	24,1	24,2	24,4	24,6	24,8	24,9	25,1	25,3	25,5	25,7
25	24,1	24,2	24,3	24,4	24,5	24,6	24,8	25,0	25,1	25,2	25,4	25,6	25,8	25,9	26,1	26,3	26,5	26,7
26	25,1	25,2	25,3	25,4	25,5	25,6	25,8	26,0	26,1	26,3	26,5	26,7	26,9	27,0	27,2	27,4	27,6	27,8
27	26,1	26,2	26,3	26,4	26,5	26,6	26,8	27,0	27,1	27,3	27,5	27,7	27,9	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9
28	27,1	27,2	27,3	27,4	27,5	27,6	27,8	28,0	28,1	28,3	28,5	28,7	28,9	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9
29	28,1	28,2	28,3	28,4	28,5	28,6	28,8	29,0	29,1	29,3	29,5	29,7	29,9	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9
30	29,1	29,2	29,3	29,4	29,5	29,6	29,8	30,0	30,1	30,3	30,5	30,7	30,9	31,1	31,3	31,5	31,7	31,9
31	30,1	30,2	30,3	30,4	30,5	30,6	30,8	31,0	31,2	31,4	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0
32	31,1	31,2	31,3	31,4	31,5	31,6	31,8	32,0	32,2	32,4	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1
33	32,1	32,2	32,3	32,4	32,5	32,6	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,9	35,2
34	33,1	33,2	33,3	33,4	33,5	33,6	33,8	34,0	34,2	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,9	36,2
35	34,0	34,1	34,2	34,3	34,4	34,6	34,8	35,0	35,2	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,2
36	35,0	35,1	35,2	35,3	35,4	35,6	35,8	36,0	36,2	36,4	36,6	36,9	37,1	37,3	37,5	37,7	38,0	38,3
37	36,0	36,1	36,2	36,3	36,4	36,6	36,8	37,0	37,2	37,4	37,6	37,9	38,2	38,4	38,6	38,8	39,1	39,4
38	37,0	37,1	37,2	37,3	37,4	37,6	37,8	38,0	38,2	38,4	38,6	38,9	39,2	39,4	39,7	39,9	40,2	40,5
39	37,9	38,0	38,2	38,3	38,4	38,6	38,8	39,0	39,2	39,4	39,6	39,9	40,2	40,4	40,7	41,0	41,3	41,6
40	38,8	38,9	39,1	39,2	39,4	39,6	39,8	40,0	40,2	40,4	40,6	40,9	41,2	41,4	41,7	42,0	42,3	42,6

Die Bestimmung des spez. Gew. der Milch wird nur dann unmittelbar keinen Anhalt liefern, wenn gleichzeitig Abrahmung und Verdünnung mit Wasser stattgehabt hat. Eine solche, nach zwei Richtungen hin verfälschte, unter Umständen das normale spez. Gew. zeigende Milch wird sich jedoch, abgesehen von dem niedrigen spez. Gew. des Serums (s. S. 2160) und der abgerahmten Milch, schon leicht durch das Äußere, die bläulichweiße Farbe und durchscheinende Beschaffenheit zu erkennen geben. Letztere wird sich besonders bemerkbar machen, wenn man einen Tropfen auf einen geschwärzten Untergrund fallen läßt und die Färbung desselben mit der eines Tropfens normaler Milch vergleicht. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes erscheint eine als „ganze Milch" (s. S. 2155) bezeichnete Milch als verdächtig, wenn sich ihr spez. Gew. bei 15° wesentlich von 1,0317 entfernt, sie ist mit hoher Wahrscheinlichkeit als gefälscht zu betrachten, wenn ihr spez. Gew. bei 15° unter 1,029 oder über 1,033 beträgt. Findet sich bei der Marktkontrolle eine als „ganze Milch" bezeichnete Milch, welche bei 15° ein unter oder über jenen Grenzzahlen liegendes spez. Gew. zeigt, so ist dieselbe von seiten des Kontrollierenden zu beanstanden und von derselben eine etwas größere Probe behufs weiterer Untersuchung, besonders behufs Bestimmung des Fettgehaltes zu entnehmen.

Fig. 118.



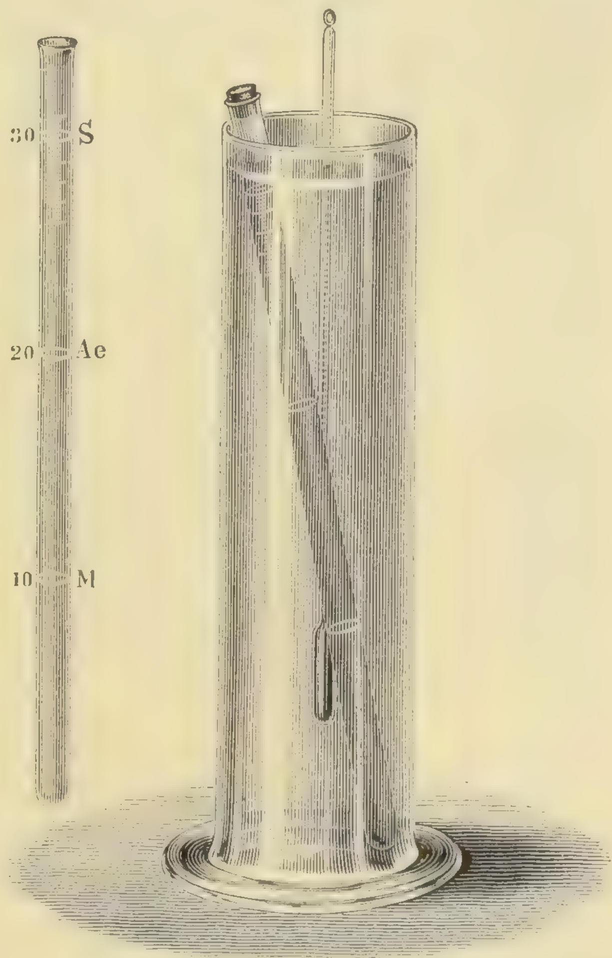
Zur Ermittelung des spez. Gew. der Milch kann jedes genau gearbeitete Aräometer, ebenso auch das Pyknometer und die Mohr-Westphalsche Wage dienen. Das verbreitetste und besonders für die Marktkontrolle geeignete derartige Instrument ist das Lactodensimeter von Quevenne und Müller (Fig. 118). Letzteres ist ein Aräometer, an welchem sich die spez. Gew. von 1,014 bis 1,042 direkt ablesen lassen. Auf der Skala derselben sind jedoch nur je die zweite und dritte Dezimale verzeichnet, so daß also die Zahlen 14 bis 42 einem spez. Gew. von 1,014 bis 1,042 entsprechen. Da sich indessen das spez. Gew. der Milch mit der Temperatur derselben ändert, so ist letztere gleichzeitig mit jeder spezifischen Gewichtsbestimmung zu ermitteln und alsdann das gefundene spez. Gew. auf die Normaltemperatur von 15° zu reduzieren. Bei den neueren Lactodensimetern befindet sich das Thermometer in dem Aräometer selbst, anderenfalls ist die Temperatur der Milch gesondert mittels eines empfindlichen Thermometers zu messen. Die Reduktion des ermittelten spez. Gew. auf Normaltemperatur von 15° geschieht nach den vorstehenden, von Chr. Müller für ganze und für abgerahmte Milch bearbeiteten Tabellen I, II (s. S. 2150 u. f.). Der Gebrauch derselben ist sehr einfach. Hatte man z. B. ganze Milch bei 20° untersucht und an dem Lactodensimeter 30 Grade, entsprechend einem spez. Gew. von 1,030 abgelesen, so findet man in der durch die Zahl 30 bezeichneten Horizontalspalte der Korrektionstabelle, wenn man von links nach rechts bis zu der Stelle vorwärts geht, an welcher sie von der mit 20 überschriebenen Vertikalspalte geschnitten wird, die Zahl 31,2, welche dem spez. Gew. der untersuchten Milch bei 15° 1,0312 entspricht. Eine ungefähre Korrektion kann man dadurch vornehmen, das man für jeden Grad über 15° den abgelesenen Skalenteilen 0,2 zuzählt, für jeden Grad unter 15° dagegen 0,2 abzieht. Für

obiges Beispiel würde sich somit ergeben $30 + 5 \times 0{,}2 = 31$ oder ein spez. Gew. von 1,031 bei 15°.

Bei der Ermittelung des spez. Gew. der Milch ist das trockene Lactodensimeter langsam in die in einem etwa 4 cm weiten Zylinder befindliche Milch einzusenken, das Niveau der Milch dann in die Höhe des Auges zu bringen und der mit diesem Niveau zusammenfallende Teilstrich des Lactodensimeters schließlich als spez. Gew. abzulesen. Die Milch zieht sich gewöhnlich am Lactodensimeter etwas in die Höhe, so daß der fragliche Teilstrich bisweilen dem Auge nicht direkt sichtbar ist.

An Stelle des Quevenne-Müllerschen Lactodensimeters dient jetzt auch vielfach das Soxhletsche Milcharäometer, dessen Skalenteilstriche 24 bis 38 (einem spez. Gew. 1,024 bis 1,038 entsprechend) weiter auseinander liegen als bei ersterem Instrument und dessen Grade nochmals geteilt sind. Die Reduktion dieser Zwischenwerte auf die Normaltemperatur von 15° kann an der Hand der Müllerschen Tabellen leicht durch Rechnung erfolgen.

Fig. 119.



3. Fettgehalt. Die verschiedenen optischen Methoden, welche zur schnellen Bestimmung des Fettes empfohlen sind, basieren darauf, daß einesteils die Milch um so undurchsichtiger ist, je mehr sie Fett enthält, und anderenteils, daß je nach dem größeren oder geringeren Fettgehalt der Milch derselben auch eine größere oder geringere Menge Wasser zugesetzt werden kann, ehe sie durchscheinend wird. Diese Methoden können jedoch nur einen geringen Anspruch auf Genauigkeit machen, da es der Fettgehalt nicht allein ist, welcher die Undurchsichtigkeit der Milch bedingt, sondern das gelöste Caseïn und Lactalbumin ebenfalls einen gewissen Anteil daran nehmen. Ferner werden zwei Milchsorten von gleichem Fettgehalt nur dann die gleiche Undurchsichtigkeit zeigen, wenn sie in dem gegebenen Raum auch die gleiche Anzahl von Fettkügelchen der verschiedenen Größen enthalten, eine Bedingung, die bei dem wechselnden Mengenverhältnis zwischen kleinen und großen Fettkügelchen wohl nur selten erfüllt sein dürfte. Schließlich bedarf die Benutzung der optischen Milchprüfungsapparate auch ein geübtes Auge, da häufig je nach der Haltung des Apparates und der Natur des Lichtes die Undurchsichtigkeit modifiziert wird. Zu diesen Apparaten zählen die Lactoskope von Vogel, Donné, Seidlitz, Reischauer, Feser, Heusner, Mittelstraß u. a.

Genauer als mittels der optischen Milchprüfungsinstrumente läßt sich der Fettgehalt der Milch durch das Marchandsche bzw. Longische Lacto-

butyrometer ermitteln. Letztere beruhen auf der Tatsache, daß das Fett der Milch durch Alkohol enthaltenden Äther vollständig entzogen und aus dieser Lösung durch weiteren Alkoholzusatz bis auf einen Bruchteil wieder abgeschieden wird. Die Menge des abgeschiedenen, noch etwas ätherhaltigen Fettes ist natürlich um so größer, je fettreicher die angewendete Milch war. Das Lactobutyrometer von Marchand besteht aus einer 37 cm langen und 11 mm gleichmäßig weiten, an dem einen Ende geschlossenen Glasröhre (Fig. 119 a. S. 2153). Von dem geschlossenen Ende ab ist das Rohr durch drei rundum laufende, 10 — M, 20 — Ae und 30 — S bezeichnete Teilstriche in drei gleiche, je 10 ccm fassende Teile geteilt, deren oberste Abteilung noch eine Teilung in Zehntel-Cubikcentimeter trägt. Zur Untersuchung füllt man das trockene oder mit der zu prüfenden Milch ausgespülte Rohr genau bis zur Marke [10 — M] mit der zu analysierenden zuvor tüchtig durchgeschüttelten Milch, fügt dann genau bis zur Marke [20 — Ae] Äther vom spez. Gew. 0,725 zu, verschließt das Rohr mit einem gut schließenden Kork und schüttelt die Mischung tüchtig durch, so daß das ganze eine gleichmäßige Masse bildet. Hierauf fügt man der Mischung Alkohol von genau 92 Vol.-Proz. genau bis zur Marke [30 — S] zu, schüttelt die Flüssigkeit abermals kräftig durch und stellt dann das gut verschlossene Rohr in Wasser von 40°. Nach 1 bis 2 Minuten schüttelt man dasselbe von neuem (in vertikaler Stellung) tüchtig durch, läßt es dann noch 10 Minuten eingesenkt in Wasser von 40° stehen, senkt es hierauf in Wasser von 20° ein und wartet mit dem Ablesen, bis das bei der Abkühlung sich noch ausscheidende Fett vollständig aufgestiegen ist und sich mit der bereits vorhandenen Fettschicht vereinigt hat. Aus der Länge der Fettschicht, die man in Zehntel-Cubikcentimeter an der Teilung des Butyrometers direkt abliest, ergibt sich aus nachstehender, von F. Schmidt und B. Tollens bearbeiteten Tabelle III unmittelbar in Grammen die in 100 ccm der untersuchten Milch enthaltene Fettmenge. Beim Ablesen der Fettschicht ist von dem oberen und unteren Niveau derselben je der untere Meniskus ins Auge zu fassen.

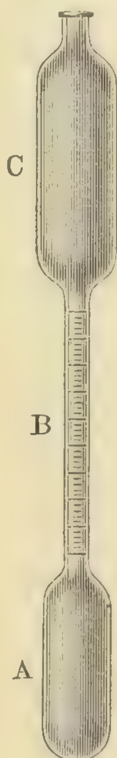
Tabelle III,

welche die den abgeschiedenen Zehntel-Cubikcentimetern Ätherfettlösung entsprechenden Fettprozente anzeigt (F. Schmidt, B. Tollens).

Zehntel ccm Ätherfettlös.	Entsprechen Proz. Fett	Zehntel ccm Ätherfettlös.	Entsprechen Proz. Fett	Zehntel ccm Ätherfettlös.	Entsprechen Proz. Fett
1 Zehntel	1,339	7,5	2,665	14	3,991
1,5	1,441	8	2,767	14,5	4,093
2	1,543	8,5	2,869	15	4,195
2,5	1,645	9	2,971	15,5	4,297
3	1,747	9,5	3,073	16	4,399
3,5	1,849	10	3,175	16,5	4,501
4	1,951	10,5	3,277	17	4,628
4,5	2,053	11	3,379	17,5	4,792
5	2,155	11,5	3,481	18	4,956
5,5	2,257	12	3,583	18,5	5,129
6	2,359	12,5	3,685	19	5,306
6,5	2,461	13	3,787	19,5	5,483
7	2,563	13,5	3,889	20	5,560

Bei Anwendung des Longischen Lactobutyrometers (Fig. 120), welches ein besseres Mischen und ein genaueres Ablesen der Fettschicht an der Scala B ermöglicht, bringt man 10 ccm der gut durchgeschüttelten Milch mittels Pipette in den Teil A desselben, fügt dann 20 ccm einer Mischung aus 500 ccm Alkohol von 90 Proz., 500 ccm Äther und 2 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,920 spez. Gew. zu, verschließt das Lactobutyrometer und schüttelt den Inhalt, indem man ihn in C hineinfließen läßt, kräftig durch. Im übrigen verfährt man, wie oben für das Marchandsche Lactobutyrometer angegeben ist; zur Berechnung des Fettgehaltes dient ebenfalls die Tabelle III.

Fig. 120.



Die mit dem Marchandschen bzw. Longischen Lactobutyrometer nach obigen Angaben erzielten Resultate stimmen bei sorgfältiger Arbeit genügend mit den auf gewichtsanalytischem Wege gefundenen überein, wenn es sich für praktische Zwecke um die Untersuchung von ganzer Milch oder von normaler Marktmilch handelt; für abgerahmte Milch ist das Verfahren nicht brauchbar, da die erzielten Resultate nur sehr annähernd dem wirklichen Fettgehalt entsprechen. In sehr fettarmer Milch, sowie in zweifelhaften Fällen ist daher der Fettgehalt der Milch nach den auf S. 2145 u. f. angegebenen Methoden zu ermitteln. Behufs Umrechnung von Cubikcentimetern Milch in Gramme sind 100 ccm = 103 g zu setzen.

Normale ganze Milch, d. h. Milch, wie sie von der Kuh produziert wird, enthalte im Minimum 3 Proz. Fett; normale Marktmilch, gewöhnlich durch Mischen von ganzer Morgenmilch mit teilweise abgerahmter Abendmilch dargestellt, enthalte im Minimum 2,5 Proz., abgerahmte oder blaue Milch im Minimum 0,5 Proz. Fett.

4. Trockensubstanz. Da in der Milch der Trockensubstanzgehalt, das spez. Gew. und der Fettgehalt in einem ziemlich konstanten Verhältnisse zueinander stehen, so läßt sich der Trockensubstanzgehalt (T), falls letztere beiden Faktoren bekannt sind, mit annähernder, jedoch für die Praxis meist genügender Genauigkeit nach der Formel:

$$T = 1{,}2 \times f + \left[2{,}665 \times \frac{100 \times S - 100}{S}\right],$$

in welcher f = Proz. Fett und S = spez. Gew. bedeutet, berechnen. Die nachstehende, von Fleischmann und Morgen aufgestellte Tabelle IV ergibt unmittelbar den Gehalt an Trockensubstanz für die verschiedenen spez. Gew. bei 15° und die verschiedenen Fettgehalte der Milch. Die zwischen den in der Tabelle angegebenen Zahlen liegenden Werte, z. B. Fettgehalt von 3,1 Proz. oder spez. Gew. von 1,0315, lassen sich leicht berechnen. Für die Umrechnung der Cubikcentimeter Milch der Tabelle in Gramme Milch sind ebenfalls 100 ccm = 103 g zu setzen. Der Trockensubstanzgehalt der ganzen Milch betrage im Minimum 11,5 Proz., der der Marktmilch im Minimum 11 Proz. und der der blauen oder abgerahmten Milch im Minimum 9 Proz.

Das spez. Gew. der Milchtrockensubstanz (M) wird nach der Formel: $M = \frac{T \times S}{T \times S - [100 \times S - 100]}$, worin T = Trockensubstanzgehalt, S = spez. Gew. der Milch bedeutet, berechnet. Das spez. Gew. der Trockensubstanz ganzer Milch beträgt 1,333. Durch Entrahmung erfährt dasselbe eine Erhöhung. Ein spez. Gew. von 1,40 würde auf Entrahmung hinweisen. Der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz ergibt sich durch Subtraktion

Tabelle IV.

Der Trockensubstanzgehalt der Milch beträgt (in Gramm für 100 ccm):

Bei einem Fettgehalt von Gramm für 100 ccm	Bei einem spez. Gew. (15°) von								
	1.027	1,028	1,029	1,030	1,031	1,032	1,033	1,034	1,035
1,5	8,81	9,06	9,31	9,56	9,81	10,06	10,31	10,57	10,81
1,6	8,93	9,18	9,43	9,68	9,93	10,18	10,43	10,69	10,93
1,7	9,05	9,30	9,55	9,80	10,05	10,30	10,55	10,81	11,05
1,8	9,17	9,42	9,67	9,92	10,17	10,42	10,67	10,93	11,17
1,9	9,29	9,54	9,79	10,04	10,29	10,54	10,79	11,05	11,29
2,0	9,41	9,66	9,91	10,16	10,41	10,66	10,91	11,17	11,41
2,1	9,53	9,78	10,03	10,28	10,53	10,78	11,03	11,29	11,53
2,2	9,65	9,90	10,15	10,40	10,65	10,90	11,15	11,41	11,65
2,3	9,77	10,02	10,27	10,52	10,77	11,02	11,27	11,53	11,77
2,4	9,89	10,14	10,39	10,64	10,89	11,14	11,39	11,65	11,89
2,5	10,01	10,26	10,51	10,76	11,01	11,26	11,51	11,77	12,01
2,6	10,13	10,38	10,63	10,88	11,13	11,38	11,63	11,89	12,13
2,7	10,25	10,50	10,75	11,00	11,25	11,50	11,75	12,01	12,25
2,8	10,37	10,62	10,87	11,12	11,37	11,62	11,87	12,13	12,37
2,9	10,49	10,74	10,99	11,24	11,49	11,74	11,99	12,25	12,49
3,0	10,61	10,86	11,11	11,36	11,61	11,86	12,11	12,37	12,61
3,1	10,73	10,98	11,23	11,48	11,73	11,98	12,23	12,49	12,73
3,2	10,85	11,10	11,35	11,60	11,85	12,10	12,35	12,61	12,85
3,3	10,97	11,22	11,47	11,72	11,97	12,22	12,47	12,73	12,97
3,4	11,09	11,34	11,59	11,84	12,09	12,34	12,59	12,85	13,09
3,5	11,21	11,46	11,71	11,96	12,21	12,46	12,71	12,97	13,21
3,6	11,33	11,58	11,83	12,08	12,33	12,58	12,83	13,09	13,33
3,7	11,45	11,70	11,95	12,20	12,45	12,70	12,95	13,21	13,45
3,8	11,57	11,82	12,07	12,32	12,57	12,82	13,07	13,33	13,57
3,9	11,69	11,94	12,19	12,44	12,69	12,94	13,19	13,45	13,69
4,0	11,81	12,06	12,31	12,56	12,81	13,06	13,31	13,57	13,81
4,1	11,93	12,18	12,43	12,68	12,93	13,18	13,43	13,69	13,93
4,2	12,05	12,30	12,55	12,80	13,05	13,30	13,55	13,81	14,05
4,3	12,17	12,42	12,67	12,92	13,17	13,42	13,67	13,93	14,17
4,4	12,29	12,54	12,79	13,04	13,29	13,54	13,79	14,05	14,29
4,5	12,41	12,66	12,91	13,16	13,41	13,66	13,91	14,17	14,41

des Fettgehaltes (F) vom Trockensubstanzgehalte (T), mithin als $T - F$. Der prozentische Fettgehalt der Trockensubstanz ergibt sich als $\frac{F \times 100}{T}$.

Die Frische der Milch ergibt sich einesteils durch die Säurezahl (siehe S. 2149), anderenteils durch das Verhalten derselben gegen Alkohol von 68 Vol.-Proz.: 10 ccm frischer Milch lassen sich mit 10 ccm Alkohol von 68 Vol.-Proz., ohne daß Gerinnung eintritt, mischen. Der hierzu verwendete Alkohol ist zuvor mit $^1/_4$-Normal-Kalilauge, Phenolphthaleïn als Indikator, zu neutralisieren.

Zur Unterscheidung von gekochter und ungekochter Milch kann nach M. Rubner der Umstand dienen, daß bereits bei 75 bis 80° und

noch mehr beim Aufkochen das in der Milch enthaltene Lactalbumin koaguliert wird, somit durch die üblichen Methoden in der gekochten Milch nicht mehr nachweisbar ist. Zur Ausführung dieser Prüfung versetzt man 10 bis 20 ccm Milch unter Umschütteln mit so viel Kochsalz, daß eine reichliche Menge davon ungelöst bleibt, erwärmt hierauf die Mischung auf 30 bis 40° und filtriert. Tritt beim Aufkochen des klaren Filtrates noch eine Ausscheidung von koaguliertem Eiweiß ein, so lag ungekochte Milch oder ein Gemisch von ungekochter und gekochter Milch vor, tritt dagegen beim Aufkochen keine Ausscheidung von koaguliertem Eiweiß ein, so war die fragliche Milch bereits gekocht.

Oxydasenreaktionen. a) 10 ccm Milch werden mit 2 ccm alkoholischer Benzidinlösung von 4 Proz. und 2 bis 3 Tropfen Essigsäure gemischt, und alsdann mit 2 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. versetzt. Ungekochte Milch nimmt sofort eine Blaufärbung an (Wilkinson, Peters).

b) Versetzt man ferner 10 ccm Milch mit einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,2 Proz. und zwei Tropfen wässeriger Paraphenylendiaminlösung von 2 Proz., so tritt bei starkem Schütteln bei ungekochter Milch sofort eine Blaufärbung ein (Storch).

c) Das gleiche ist der Fall, wenn 10 ccm ungekochter Milch mit 1 ccm frisch bereiteter alkoholischer Guajakharzlösung (1 : 100) und einem Tropfen Wasserstoffsuperoxydlösung von 0,3 Proz. (die offizinelle 1 : 10 verdünnt) geschüttelt werden.

Diese Reaktionen beruhen auf dem Vorhandensein eines oxydierend wirkenden Enzyms (Oxydase) in der Milch, welches beim Erhitzen derselben unwirksam gemacht wird.

Da die ungekochte Milch auch anscheinend ein reduzierend wirkendes Enzym (Reduktase) enthält, dessen Wirksamkeit durch Erhitzen aufgehoben wird, so ist von Schardinger folgende Reaktion vorgeschlagen: 20 ccm Milch werden in einem Reagenzglase mit 1 ccm Methylenblau-Formaldehydlösung (5 ccm gesättigte alkoholische Methylenblaulösung, 5 ccm Formaldehydlösung von 40 Proz. und 190 ccm Wasser) versetzt, das Gemisch mit wenig *Paraffinum liquidum* zum Abschluß der Luft bedeckt und in ein Wasserbad von 45 bis 50° eingesenkt. Bei ungekochter oder nur schwach erhitzter Milch tritt alsdann nach kurzer Zeit eine Entfärbung ein, während gekochte Milch auch nach $1/2$ Stunde noch blau gefärbt bleibt. Ein geringer Zusatz von Ferrosulfatlösung und auch andere Umstände können jedoch auch bei gekochter Milch eine Entfärbung herbeiführen.

Kranke Milch. Gewisse Krankheiten der Kühe übertragen sich auch auf die Milch derselben. Derartige Milch gibt sich meist durch anormale äußere Eigenschaften: Geruch, Geschmack, Farbe und mikroskopische Beschaffenheit, sowie auch durch abnorme chemische Zusammensetzung (sehr großen Gehalt an Albuminaten) derselben zu erkennen. Auch die Colostrum-Milch, d. h. die Milch, welche von der Kuh gleich nach dem Kalben produziert wird, ist von wesentlich anderer Zusammensetzung als die normale Milch. Sie ist besonders reich an Albuminaten (5 bis 12 Proz.), ferner zeigen die Fettkügelchen zum Teil die zehnfache Größe von derjenigen der normalen. Die rote Milch verdankt ihre Färbung einem geringen Blutgehalt, seltener der Entwickelung von *Bacillus prodigiosus*, *Sarcina rosea* usw., die blaue Milch einem vielleicht den Rosanilinfarbstoffen nahestehenden Pigment, welches sich anscheinend durch Zersetzung des Caseïns oder Lactalbumins unter Mitwirkung von *Bacillus cyanogenus*, bzw. *B. cyaneofluorescens* bildet. Die lange, schleimige oder fadenziehende Milch, deren Rahm sich in lange Fäden ziehen läßt, scheint diese Eigenschaft einer anormalen,

durch *Bacillus lactis viscosus* und andere Bakterien bedingten Beschaffenheit der Eiweißstoffe zu verdanken. Wässerige Milch, rasch sauer werdende oder sich leicht zersetzende Milch wird meist durch schlechte Fütterung der Kühe oder durch Unsauberkeit bei der Behandlung der Milch, bzw. die hierdurch geförderte Entwickelung von Bakterien und anderen Mikroorganismen, verursacht. Ähnliche Verhältnisse verursachen auch das Bitterwerden der Milch und andere anormale Erscheinungen.

Verfälschungen der Milch. Die Fälschung der Milch besteht fast ausschließlich darin, daß man dieselbe einfach mit Wasser verdünnt, oder daß man sie durch Abrahmung teilweise entfettet und ihr selbst in diesem Zustande unter Umständen noch Wasser zusetzt. Ein Zusatz von Wasser ist unter allen Umständen als eine Fälschung zu betrachten, während eine teilweise Abrahmung nur dann als eine solche anzusehen ist, wenn derartige Milch als ganze Milch verkauft wird, oder wenn die Abrahmung so stark erfolgte, daß die abgerahmte Milch beim Verkauf als Marktmilch wesentlich unter 2,5 Proz. Fett enthält. Diese Fälschungen der Milch lassen sich durch Bestimmung des spez. Gew. und des Fettgehaltes nach vorstehenden Angaben leicht konstatieren. Da der Gehalt der normalen Milch an Sulfaten nur ein sehr geringer ist, so läßt sich häufig auch ein Zusatz von Wasser durch eine vergleichende qualitative Prüfung auf Schwefelsäure erkennen. Die mit der zehnfachen Menge destillierten Wassers verdünnte Milch ist zu diesem Zweck mit Salzsäure anzusäuern, aufzukochen, das klare Filtrat mit Chlorbaryumlösung zu versetzen und die Mischung einige Zeit stehen zu lassen.

Da die normale Milch frei ist von Nitraten, so gibt der Nachweis von Salpetersäure mittels Diphenylamin einen wertvollen Anhaltspunkt zur Beurteilung, ob eine Fälschung der Milch durch Zusatz von Wasser stattgefunden hat. Der Beweis für eine solche Fälschung kann jedoch nicht ausschließlich auf den Nachweis der Salpetersäure basiert werden, vielmehr müssen noch andere Beweisgründe (Äußeres, spez. Gew., Fettgehalt usw.) vorliegen, um einen Zusatz von Wasser mit Sicherheit behaupten zu können.

a) Zum Nachweis der Salpetersäure kocht man 100 ccm Milch mit 1,5 ccm Chlorcalciumlösung von 20 Proz. auf und filtriert. 20 mg Diphenylamin werden in 20 ccm verdünnter reiner Schwefelsäure (1 Vol. H^2SO^4, 3 Vol. H^2O) gelöst und diese Lösung mit reiner konzentrierter Schwefelsäure zu 100 ccm verdünnt. 2 ccm dieser Diphenylaminlösung werden in ein kleines, weißes Porzellanschälchen gebracht, alsdann läßt man von obigem Milchfiltrat 0,5 ccm tropfenweise in die Mitte der Lösung fallen und das ganze ohne zu mischen 2 bis 3 Minuten ruhig stehen. Erst dann schwenke man das Schälchen gelinde um, überlasse den Inhalt wieder einige Zeit sich selbst und setze diese Operationen fort, bis die bei Gegenwart von Salpetersäure auftretenden intensiv blauen Zonen sich verbreitert haben und schließlich die ganze Flüssigkeit gleichmäßig mehr oder minder intensiv blau erscheinen lassen.

Um sich jedoch von der vollständigen Abwesenheit der Salpetersäure in den angewandten Reagenzien, Gefäßen usw. zu überzeugen, führe man zuvor unter den gleichen Bedingungen und unter Benutzung desselben Filtrierpapiers einen blinden Versuch (ohne Milch) aus.

b) 5 ccm Milch werden auf 5 ccm chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure, die mit einem Tropfen Formaldehydlösung versetzt sind, geschichtet. Bei Anwesenheit von Nitraten tritt an der Berührungsfläche eine blaue Färbung ein, die sich beim Umschwenken der ganzen Flüssigkeit mitteilt. Wasserstoffsuperoxyd und Eisenchlorid rufen jedoch eine ähnliche Reaktion hervor.

Verfälschungen der Milch durch Zusatz von Stärkekleister, Mehl, Eiweiß, Zucker, Kalbsgehirn, Kreide, Gips, Gummi, Dextrin, Tragant kommen jedenfalls, wenn sie überhaupt vorkommen, nur ganz vereinzelt vor, da einigermaßen beträchtliche Zusätze dieser Stoffe schon die äußere Beschaffenheit der Milch verändern. Konservierende Zusätze, wie Kalium- oder Natriumbicarbonat, Borax, Borsäure, Konservesalz (die eingedampfte Lösung von 5 Tln. Chlornatrium, 3 Tln. Kaliumnitrat und 2 Tln. Borsäure), Chlornatrium usw. lassen sich teils durch die Veränderung der Reaktion, teils durch die Vermehrung des Aschengehaltes der Milch bzw. eine qualitative Prüfung der Asche selbst erkennen. Ein Zusatz von Stärkekleister oder von Mehl läßt sich sowohl durch eine mikroskopische Prüfung, als auch durch verdünnte Jodlösung: Blaufärbung —, nachweisen. Letztere Prüfung kann direkt mit der 1 : 20 verdünnten Milch, besser jedoch in dem Filtrat, welches nach dem Ansäuern mit Essigsäure, Aufkochen und Filtrieren resultiert, ausgeführt werden. Die Jodlösung ist in solcher Menge zuzusetzen, daß die anfänglich wieder verschwindende gelbliche Färbung konstant bleibt. Über den Nachweis von Salicylsäure in der Milch s. S. 1173, über den Nachweis des Formaldehyds S. 343, über den der Borsäure I. anorg. Tl., S. 466.

Ein Zusatz von Natriumcarbonat und auch von Natriumbicarbonat kann häufig dadurch erkannt werden, daß man 10 ccm der aufgekochten Milch mit 10 ccm Alkohol und einigen Tropfen Rosolsäurelösung (1 : 100) mischt. Bei Gegenwart dieser Salze tritt eine Rosafärbung der Mischung ein. Zum Vergleich führe man die gleiche Reaktion mit normaler Milch aus.

Zum Nachweis des Fluors werden 100 bis 200 ccm Milch mit verdünnter Kalkmilch alkalisch gemacht, alsdann eingedampft und vollständig eingeäschert. Die Asche ist hierauf auf Fluor zu prüfen, wie im I. anorg. Tl., S. 296 angegeben ist.

Zum Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd werden 10 ccm Milch mit 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. und einem Tropfen Formaldehydlösung versetzt, und wird alsdann das Gemisch 3 bis 4 Minuten lang in Wasser von 60^0 unter zeitweiligem Umschütteln eingesenkt. Bei Gegenwart von 0,01 Proz. H^2O^2 tritt noch eine blauviolette Färbung ein (E. Feder). S. auch S. 2158.

Zum Nachweis der Benzoesäure versetze man 100 bis 200 ccm Milch mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure, erwärme gelinde, bis das Caseïn gelöst ist und unterwerfe dann die Flüssigkeit unter Einleiten von Wasserdämpfen der Destillation. Das Destillat schüttele man hierauf mit Äther aus und lasse den Ätherauszug freiwillig verdunsten, wobei die Benzoesäure dann in kristallisierter Form zurückbleibt. Dieselbe ist schließlich, wie S. 1150 angegeben ist, besonders durch ihr Verhalten gegen verdünnte neutrale Eisenoxydsalzlösung, weiter zu identifizieren.

Anhaltspunkte für die Beurteilung der Milch. Obschon bestimmte Grenzwerte für die Beschaffenheit der Milch sich für die verschiedenen Gegenden und Jahreszeiten nicht mit Sicherheit aufstellen lassen, so dürften doch die im vorstehenden gemachten Angaben in weitaus der Mehrzahl der Fälle sichere Anhaltspunkte liefern, namentlich wenn es sich um Tagesmilch, d. h. um ein Gemisch der zu den verschiedenen Tageszeiten gemolkenen Milch mehrerer Kühe handelt. Bei dreimaligem Melken enthält gewöhnlich die Morgenmilch am wenigsten, die Abendmilch am meisten Fett.

Durch Wasserzusatz wird das spez. Gew. der Milch und des Serums erniedrigt, sowie der Gehalt an sämtlichen Bestandteilen herabgedrückt. Dagegen bleibt der prozentische Fettgehalt der Trockensubstanz (im Minimum

20 Proz.), sowie das spez. Gew. der Trockensubstanz (im Maximum 1,4) normal (s. S. 2155).

Durch Entrahmung der Milch wird das spez. Gew. der Milch erhöht, während das des Serums nicht verändert wird. Der Fettgehalt der Trockensubstanz wird durch Entrahmung der Milch erniedrigt, das spez. Gew. derselben erhöht (s. S. 2155). Bei gleichzeitigem Wasserzusatz und Entrahmung kann das spez. Gew. der Milch normal sein, dagegen wird das der Molken erniedrigt.

Um das spez. Gew. des Milchserums zu ermitteln, werden 100 ccm der gut durchgeschüttelten Milch mit 2 ccm Essigsäure von 20 Proz. versetzt und das Gemisch in einem Kolben 2 bis 5 Minuten lang auf 70 bis 75° erwärmt. Nach dem Erkalten auf 15° wird die Mischung durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert und alsdann von dem klaren Filtrat das spez. Gew. bei 15° mit der Mohr-Westphalschen Wage oder dem Pyknometer bestimmt. Das spez. Gew. des Serums beträgt unter diesen Bedingungen 1,027 bis 1,029, jedenfalls bei ungewässerter Milch nicht unter 1,027.

Durch vorstehende Merkmale können jedoch nur verhältnismäßig grobe Verfälschungen der Milch erkannt werden. Am sichersten läßt sich der Wert der Milch nach dem Fettgehalt derselben bemessen. Bei obwaltenden Zweifeln ist auf die „Stallprobe" zurückzugreifen, d. h. daß man zu derselben Zeit, zu welcher die verdächtige Milch gemolken sein soll, das Melken unter den gleichen Bedingungen unter Aufsicht besorgen läßt, dann eine Durchschnittsprobe von der ganzen ermolkenen Milch nimmt und diese zum Vergleich einer Untersuchung unterwirft.

Kondensierte Milch. Um der Milch eine größere Haltbarkeit zu verleihen und sie hierdurch transportfähiger zu machen, wird dieselbe mit oder ohne Zusatz von Rohrzucker im Vakuum bei 45 bis 55° bis zur Honigkonsistenz (auf 1/3 bis 1/5 des ursprünglichen Volums) eingedampft. Die eingedickte Milch wird alsdann in Blechbüchsen gefüllt, welche im Wasserbade auf 100° erwärmt, dann luftdicht zugelötet und hierauf bisweilen auch noch durch Erhitzen sterilisiert werden. Die mittlere Zusammensetzung guter kondensierter Milch ist:

	Ohne Rohrzucker		Mit Rohrzucker
	Amerika	Deutschland	
Wasser	48,6	63,8	25,7
Caseïn und Albumin	17,8	10,4	12,3
Fett	15,7	9,8	11,0
Milchzucker	15,4	13,7	16,3
Asche	2,5	2,3	2,3
Rohrzucker	—	—	32,4
Spez. Gew. bei 15°	1,136	1,10	1,282

Zur Untersuchung der kondensierten Milch löst man 20 bis 25 g einer Durchschnittsprobe zu 100 ccm in Wasser auf und untersucht diese Lösung nach jedesmaligem tüchtigen Durchschütteln wie gewöhnliche Milch. Für kondensierte Milch, die aus ganzer Milch bereitet ist, ist es charakteristisch, daß der Gehalt an Caseïn annähernd gleich dem an Fett ist, oder der Gehalt an Caseïn + Albumin zu dem an Fett annähernd im Verhältnis von 11 : 10 steht; wird dagegen zur Herstellung kondensierter Milch mehr oder minder abgerahmte Milch verwendet, so ist naturgemäß jenes Verhältnis ein wesentlich anderes.

Die Bestimmung von Milch- und Rohrzucker in der mit Rohrzucker eingedampften Milch ist mit annähernder Genauigkeit in nachstehender Weise ausführbar. Ist nur Milchzucker vorhanden, so dient zur Bestimmung desselben eine Lösung von 10 g kondensierter Milch zu 250 ccm, welche, wie S. 1010 erörtert ist, von Eiweißstoffen zuvor befreit wird. Der Milchzuckergehalt dieser Lösung, von der 5 ccm = 0,2 g kondensierter Milch sind, kann alsdann gewichts- oder maßanalytisch, wie S. 1010 und 1011 angegeben ist, ermittelt werden. Ist dagegen Milch- und Rohrzucker in der kondensierten Milch enthalten, so berechnet man die Menge des Milchzuckers, indem man annimmt, daß derselbe 60 Proz. des gefundenen Gehaltes an Fett + Caseïn + Albumin + Asche beträgt, und ermittelt dann die Menge des Rohrzuckers aus der Differenz von 100 und der Summe der übrigen Bestandteile, in Prozenten ausgedrückt. Genauer erfolgt die Bestimmung nach der amtlichen Vorschrift vom 8. November 1897, s. Zeitschr. f. analyt Chemie **38**, Verordnungen S. 1.

Milchpulver. Die Überführung der Milch in ein Pulver mit etwa 5 Proz. Wassergehalt geschieht durch Eindampfen in Vakuumapparaten bei 40 bis 45°, oder zweckmäßiger nach dem Verfahren von Hatmaker. Nach letzterem läßt man Milch, deren Säuregehalt durch einen geringen Zusatz von Natriumbicarbonat fast vollständig neutralisiert ist, auf zwei durch Dampf von 3 Atm. geheizte Walzen, die sich gegeneinander in einer Entfernung von 0,5 bis 1 mm nach unten drehen, fließen. Die Milch trocknet auf den sich langsam drehenden Walzen rasch zu einer papierartigen Masse ein, welche durch eine Schabevorrichtung davon abgelöst wird. Diese Masse wird hierauf durch Zerreiben und Sieben in Pulverform oder durch Komprimieren in Tafelform übergeführt.

Sterilisierte Milch. Um die Milch keimfrei und hierdurch für längere Zeit haltbar zu machen, läßt man dieselbe zur Beseitigung von Schmutzteilen Zentrifugalmaschinen passieren, erhitzt sie dann im strömenden Wasserdampf unter fortwährendem Umrühren auf 102 bis 103°, füllt sie hierauf in sterilisierte Flaschen, erhitzt darin die Milch zunächst auf 100° und nach dem Schließen der Flaschen noch 2 Stunden lang auf 102 bis 103°. In der auf diese Weise sterilisierten Milch ist kein Lactalbumin mehr in Lösung, ebenso sind die Enzyme unwirksam geworden (s. gekochte Milch, S. 2157).

Pasteurisierte Milch ist eine keimarme, aber nicht keimfreie Milch, da bei deren Herstellung nur die meisten pathogenen und die das Sauerwerden derselben fördernden Keime getötet werden. Dieselbe wird in besonderen, amtlich als wirksam anerkannten Apparaten eine hierfür vorgeschriebene Zeit auf eine bestimmte Temperatur (meist auf 65°) erhitzt und dann sofort auf 15 bis 20° abgekühlt.

Humanisierte Milch ist ein aus Kuhmilch fabrikmäßig hergestelltes Produkt, welches sich bezüglich der Zusammensetzung und der Leichtverdaulichkeit des Caseïns möglichst der Frauenmilch zur Seite stellen soll. Hierzu zählt die Backhaussche Kindermilch u. a.

Homogenisierte Milch enthält die Fettkügelchen in so feiner Verteilung, daß dieselbe auch bei langer Aufbewahrung nicht ausrahmt. Das Zerkleinern der Milchfettkügelchen in feinste Teilchen wird nach Gautier dadurch erreicht, daß die auf 85° erwärmte Milch unter einem Druck von 250 Atm. nach dem Durchgang durch sehr feine Kanäle sich zwischen zwei federnden, fest aufeinander gepreßten Flächen hindurchpressen muß.

Als Yoghurt wird eine ursprünglich in Bulgarien und in der Türkei viel genossene Dauermilch bezeichnet, welche in der neueren Zeit jedoch auch vielfach in Deutschland und in anderen Ländern als leicht bekömmliches

Nährpräparat Verwendung findet. Das zur Herstellung des Yoghurts verwendete Ferment „Maja" enthält drei verschiedene Milchsäurebakterienarten, von denen der *Bacillus bulgaricus* der wichtigste ist. Neben diesem Bazillus findet sich darin noch eine Diplokokken- und eine Streptokokkenart. Durch diese Bakterien wird bei 45° das Caseïn zu 38 Proz. in lösliche Form: Albumosen und Peptone, übergeführt. Zugleich findet eine Bildung von Milchsäure statt.

Zur Darstellung des Yoghurts wird einmal aufgekochte, bisweilen auch eingekochte Milch langsam auf 45° abgekühlt und derselben pro Liter ein Teelöffel voll Yoghurt vom vorigen Tage, der mit etwas Milch angerührt ist, zugesetzt. Das Gemisch bleibt alsdann 4 bis 5 Stunden oder so lange bei 45° stehen, bis die Milch sich in eine dicke, weiße Masse verwandelt hat, die man alsdann erkalten läßt.

S. Leimgebende Gewebe und Leimarten.

(Albuminoide.)

In dem Organismus aller, besonders der höheren Tiere, finden sich gewisse organisierte, an sich in kaltem und heißem Wasser unlösliche Gebilde, welche die Eigenschaft besitzen, durch anhaltendes Kochen mit Wasser ihre organisierte Struktur zu verlieren und in Leimsubstanzen überzugehen, d. h. sich in Stoffe zu verwandeln, die in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Eiweißstoffen zeigen, sich jedoch in heißem Wasser lösen und beim Erkalten dieser Lösung eine homogene, klebrige, elastische Gallerte liefern. Die Ursache und die näheren Bedingungen, unter denen jene organisierten Gebilde, die sogenannten leimgebenden Gewebe, in Leimsubstanz verwandelt werden, sind nicht sicher bekannt; nach Hofmeister handelt es sich hierbei um eine hydrolytische Spaltung. Je nach der Art der Materialien, welche zur Darstellung des Leimes dienen, unterschied man früher zwei in ihren Eigenschaften voneinander abweichende Leimarten, nämlich den Knochen- oder Hautleim oder das Glutin, und den Knorpelleim oder das Chondrin. Die glutinliefernden Gewebe wurden als Collagene, die chondrinliefernden (nach der früheren Anschauung) als Chondrogene oder Chondrigene bezeichnet. Zu den Collagenen zählen die knorpelige Grundlage der Knochen (Osseïn), des Hirschhorns und des Fischbeins, die Hausenblase, die Fischschuppen, die Haut, die Sehnen, die serösen Häute usw., zu den Chondrogenen dagegen die permanenten, nicht verknöchernden Knorpel, wie die Rippenknorpel, die Knorpel des Kehlkopfes, der Luftröhre, der Bronchien, der Nase, der Ohren, die Cornea des Auges usw. Nach den Untersuchungen von Schmiedeberg besteht jedoch die eigentliche Knorpelsubstanz nur aus einem Gemisch leicht spaltbarer Verbindungen von mucoidartigen Eiweißstoffen und von leimgebendem Gewebe mit Chondroitinschwefelsäure. Die hieraus dargestellte, mit dem Namen Chondrin

bezeichnete Leimart ist somit nur ein Gemisch von verschiedenen Substanzen (s. unten).

Die Temperatur und die Zeit des Kochens mit Wasser, welche zur Überführung von leimgebendem Gewebe in Leim erforderlich ist, ist für die verschiedenen Gewebe, ja sogar für ein und dasselbe, je nach dem Alter, eine verschiedene. So ist z. B. die Umwandlung von Haut in Leim eine wesentlich schwierigere, als die von Knochensubstanz oder gar von Hausenblase. Auch in der Qualität, besonders in der Klebkraft des aus verschiedenen Materialien gewonnenen Leimes treten bemerkenswerte Unterschiede auf.

a) Glutin. Das Glutin wird erhalten, wenn man geraspeltes Hirschhorn, Hausenblase oder Knochen, die durch Extrahieren mit Salzsäure von anorganischen Substanzen befreit sind, mit Äther zunächst sorgfältig entfettet, hierauf das restierende Collagen so lange mit Wasser kocht, bis sich nichts mehr davon löst, die erzielte Lösung bei etwa 50° filtriert und noch warm mit dem gleichen Volum Alkohol versetzt. Reiner wird das Glutin gewonnen, wenn man Gelatine wiederholt je 24 Stunden mit sehr verdünnter Kalilauge (0,1 Proz.) bei gewöhnlicher Temperatur extrahiert und die gequollene Masse dann nacheinander mit verdünnter Essigsäure, Wasser und Alkohol auswäscht. Das so gereinigte Glutin ist dann in warmem Wasser zu lösen und die filtrierte Lösung mit Alkohol zu fällen (Moerner).

Das Glutin ist eine farblose, durchsichtige, harte, schwer zerreibliche, geruch- und geschmacklose, neutral reagierende, amorphe Masse. In kaltem Wasser quillt es auf ohne sich zu lösen, in heißem Wasser ist es leicht löslich zu einer klebrigen, schwach opalisierenden Flüssigkeit, die beim Erkalten noch bei einem Gehalt von 1 Proz. Glutin zu einer Gallerte erstarrt. Durch manche Salze, wie durch Kochsalz, Salpeter, Salmiak, Chlorzink, sowie durch verdünnte Säuren wird das Gelatinieren der Glutinlösung verhindert. Auch durch langes Kochen, besonders bei Temperaturen über 100°, verliert die Glutinlösung die Fähigkeit, beim Erkalten zu gelatinieren; beim Verdunsten liefert sie dann eine gelbliche, gummiartige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Von Alkohol und von Äther wird das Glutin nicht gelöst. Die wässerige Lösung des Glutins wird durch Essigsäure und überschüssiges Ferrocyankalium, neutrales und basisches Bleiacetat, Ferrisulfat, Alaun, Kupfersulfat, Silbernitrat, sowie durch verdünnte Mineralsäuren nicht gefällt: Unterschiede von den Eiweißstoffen —. In stark verdünnter, mit Essigsäure angesäuerter Glutinlösung ruft wenig Ferrocyankalium eine Ausscheidung hervor, die sich jedoch sowohl in einem Überschuß von Glutin-, als auch von Ferrocyankaliumlösung wieder auflöst (Moerner). Durch Quecksilberchlorid und Platinchlorid bei Gegenwart von Salzsäure, sowie vor allem durch Gerbsäure wird Glutinlösung gefällt. Durch Tannin wird das Glutin, selbst aus seinen verdünntesten Lösungen, vollständig in Gestalt von leicht zersetzlichen Tannaten abgeschieden. Auch Metaphosphorsäure, Pikrinsäure, Phosphowolframsäure, Phosphomolybdänsäure, Quecksilberjodid-Jodkalium bewirken, namentlich bei Gegenwart von Salzsäure, eine Fällung. Auch die leimgebenden Gewebe besitzen die Fähigkeit, Gerbsäure aufzunehmen und sich hierdurch in Leder zu verwandeln (s. S. 1474 f.). Die wässerige Glutinlösung ist linksdrehend; die Stärke der Drehung hängt von der Temperatur und der Konzentration der Lösung ab. Beim Erhitzen schmilzt das Glutin, bläht sich auf und liefert dann bei der trockenen Destillation eine sehr große Anzahl zum Teil sehr unangenehm riechender Verbindungen

(s. Tieröl, S. 1511). Pyridinbasen werden jedoch dabei nicht gebildet; letztere entstehen nur bei der trockenen Destillation von fetthaltigem Leim. Unter diesen Zersetzungsprodukten des Glutins findet sich auch die als Pyrocoll: $C^{10}H^6N^2O^2$, bezeichnete Substanz (s. S. 1514). Bei der Oxydation mit Braunstein oder mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure liefert das Glutin im wesentlichen dieselben Zersetzungsprodukte wie die Eiweißstoffe (s. S. 2066). Wird Glutin- oder Leimlösung mit Salzsäure oder Barytwasser oder Kalilauge anhaltend gekocht, so wird neben Ammoniak Glycocoll (Leimzucker) in reichlicher Menge (etwa 16,5 Proz.), sowie Leucin, Lysin, Arginin, Phenylalanin, Serin, Pyrrolidincarbonsäure, Asparaginsäure und Glutaminsäure, jedoch kein Tyrosin und kein Tryptophan gebildet. Auch bei der Fäulnis liefert der Leim kein Tyrosin, ebensowenig Indol und Skatol.

Ob die Glutine verschiedenen Ursprungs identisch sind, ist zweifelhaft. In ihrer Elementarzusammensetzung zeigen dieselben gewisse Verschiedenheiten. Dies würde dafür sprechen, daß es verschiedene Glutine und Collagene gibt. Der Kohlenstoff- und Schwefelgehalt (0,2 bis 0,57 Proz.) der Glutine ist niedriger, der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt (17,68 Proz.) höher als der der Eiweißstoffe.

Bei lang anhaltendem Kochen mit viel Wasser geht das Glutin zunächst in eine nicht gelatinierende Modifikation, das β-Glutin, und bei weiterem Kochen in Leimalbumosen, sogenannte Gelatosen, und Leimpeptone, von Hofmeister Semiglutin und Hemicollin genannt, über. Letztere Verbindungen, die mehr oder minder leicht diffundierbar sind, entstehen auch bei der Pepsin- und Pankreatinverdauung des Leimes. Bei 130° geht das Glutin in einen dem Collagen ähnlichen Stoff über, der durch Erhitzen mit Wasser wieder in gelatinierenden Leim verwandelt wird. Das Glutin liefert die Biuretreaktion (s. S. 2067), dagegen tritt die Millonsche Reaktion (siehe S. 2066) nur schwach auf.

Bei Anwendung von wenig Millonschem Reagens soll nach Moerner jedoch eine deutliche Reaktion eintreten. Aus Leimalbumosen besteht das als **Gluton** bezeichnete Leimnährpräparat.

Albargin, Gelatosesilber, ist eine Verbindung von Gelatose mit Silbernitrat, die 15 Proz. Ag enthält. Gelbliches, in Wasser leicht mit neutraler Reaktion lösliches Pulver. Arzneilich empfohlen (Höchster Farbwerke).

Wird mit wenig Wasser gequollene Gelatine mit absolutem Alkohol versetzt und in die auf dem Wasserbade erwärmte Mischung 20 Stunden lang Chlorwasserstoff eingeleitet, so resultiert nach dem Eindampfen und Trocknen über Ätzkalk ein dicker, brauner Sirup. Wird letzterer in konzentrierter wässeriger Lösung in kleinen Portionen mit Natriumnitrit behandelt und das Reaktionsprodukt mit Äther ausgeschüttelt, so resultiert ein Gemisch aus Diazoessigäther (s. S. 451) und Chlorpropionsäureäther (Buchner).

Werden 100 Tle. Glutin oder Gelatine mit 160 Tln. Wasser und 40 Tln. konzentrierter Salzsäure im Wasserbade erwärmt, so tritt rasch Lösung ein. Dampft man diese Lösung ein, bis sich eine Probe davon in viel absolutem Alkohol löst, verdünnt dann mit Alkohol und fällt die filtrierte Lösung mit Äther, so scheidet sich salzsaures Glutinpepton mit einem Gehalt von 10,5 bis 12,5 Proz. HCl ab. Durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen der Lösung mit Äther resultiert letztere Verbindung als eine weiße, amorphe, sehr hygroskopische Masse, die sich leicht in Wasser, Methylalkohol und Äthylalkohol löst (Paal).

Glutinpepton-Quecksilberchlorid kommt als gelbe, 1 Proz. $HgCl^2$ enthaltende Flüssigkeit, welche eine Doppelverbindung von salzsaurem Glutinpepton und Quecksilberchlorid enthält, in den Handel.

Eine mit Kaliumdichromat versetzte Leimlösung (Glutinlösung) wird am Licht unlöslich, indem eine Verbindung von Chromoxyd mit verändertem Leim entsteht. Wird daher eine mit Kaliumdichromat behandelte Gelatineschicht dem Licht ausgesetzt, so verliert dieselbe an den vom Licht getroffenen Stellen die Löslichkeit. Beim darauf folgenden Waschen mit Wasser lassen sich daher die nicht belichteten Teile der Gelatineschicht entfernen. Die belichteten Stellen haben ferner die Fähigkeit, Farbstoffe, z. B. Kohle und Schmelzfarben, beim Bestreuen damit aufzunehmen. Es können daher auf diese Weise Kohlebilder erhalten und die erzielten Schmelzfarbenbilder auf Glas eingebrannt werden.

Wird Glutin- oder Gelatinelösung mit Formaldehydlösung (auf 0,1 g Gelatine 2 bis 3 Tropfen einer 40 proz. Formaldehydlösung) versetzt, die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit kochendem Wasser behandelt, so scheidet sich unlösliches Formaldehydglutin, Glutoform, als weißes Pulver aus. Eier- und Serumalbumin verhalten sich ebenso.

Dieses Verhalten der Gelatine ist von E. Beckmann zum Nachweis und zur Bestimmung des Leimes in den Handelspeptonen und im Fleischextrakt empfohlen. Über die Menge des neben Leim vorhandenen Albumins gewinnt man einen Anhalt durch Abscheidung desselben aus einer besonderen Probe mit wenig Essigsäure (s. S. 2080). Die durch Formaldehyd ausgeschiedenen, auf einem gewogenen Filter zu sammelnden Massen sind direkt als Leim bzw. als Leim + Eiweiß zu berechnen. Bei diesen Bestimmungen ist es erforderlich, daß die betreffenden Lösungen neutral reagieren und das Verdampfen derselben mit Formaldehyd möglichst zur Trockne erfolgt.

In Fruchtgelees kann der Nachweis von Gelatine auch in der Weise geschehen, daß man die konzentrierte Lösung derselben mit dem 10 fachen Volum absoluten Alkohols fällt, die Ausscheidung sammelt, mit Alkohol auswäscht und in derselben, unter Benutzung eines Vergleichsobjektes, nach Kjeldahl (s. S. 14) den Gehalt an Stickstoff ermittelt. Auch für Milch und andere Materialien läßt sich nach geeigneter Entfernung von Fett und Eiweißstoffen der Nachweis von Gelatine in obiger Weise führen.

Das Formaldehydglutin wird nach Schleich als „Glutol" zur antiseptischen Wundbehandlung empfohlen. Dasselbe soll durch Zusatz von 50 Tropfen offizineller Formaldehydlösung zu 500 g gelöster Gelatine und darauf folgendes Trocknen der hierbei resultierenden Masse in einer Atmosphäre, die Formaldehyddampf enthält, dargestellt werden, das Glutol bildet eine harte, durchscheinende, geruchlose Masse, die sich zu feinem Pulver zerstoßen läßt. Nach Vulpius läßt sich das Formaldehydglutin auch darstellen, wenn man zu der in einer Porzellanschale heiß bereiteten Lösung von 5 g Gelatine in 20 g Wasser vor dem eigentlichen Erstarren 2,5 g offizineller Formaldehydlösung setzt, die Mischung bedeckt etwa sechs Stunden sich selbst überläßt und sie dann in einer Reibschale zu einem groben Pulver zerreibt, welches schließlich bei mäßiger Wärme getrocknet und weiter zerrieben wird. Das Formaldehydglutin scheint keine chemische Verbindung, sondern nur ein in seinen Löslichkeitsverhältnissen verändertes Glutin zu sein, dem wechselnde Mengen von polymerisiertem Formaldehyd beigemengt sind.

Tischlerleim, Gelatine. Die als Tischlerleim und Gelatine technisch im ausgedehnten Maße verwendeten Leimsorten bestehen, abgesehen von geringen Beimengungen von peptonartigen Verbindungen, Farbstoffen und anorganischen Stoffen, nur aus Glutin. Das Verhalten derselben gegen Agentien ist daher im wesentlichen das gleiche, wie es im Vorstehenden für das reine Glutin erörtert ist. Nach dem verarbeiteten Rohmaterial unterscheidet man technisch zwischen Haut- oder Lederleim, Knochenleim

und Fischleim. Von diesen drei Leimsorten besitzt der Hautleim die größte Klebkraft, welche annähernd von dem Knochenleime erreicht wird, bei anderen Leimsorten, besonders dem Fischleim, jedoch wesentlich geringer ist.

Zur Fabrikation des Haut- oder Lederleims verwendet man unter dem Namen Leimgut oder Leimleder besonders die Abfälle der Gerbereien, wie die Häute der Ohren, Köpfe, Schwänze und Füße, die Abschabsel der Häute, die Kaninchen- und Hasenfelle, welche von Hutmachern von den Haaren befreit sind, usw. In geringerem Maße werden die Abfälle des lohgaren Leders zur Leimfabrikation benutzt. Zur Reinigung von anhängenden Fleisch- und Fettteilen und zur Erzielung größerer Haltbarkeit wird das Leimgut zunächst in Gruben, den sogenannten Kalkäschern, $^1/_2$ bis 2 Monate lang mit verdünnter Kalkmilch (in neuerer Zeit auch mit schwefliger Säure) behandelt, alsdann wird durch Waschen mit Wasser und durch Ausbreiten an der Luft der anhaftende Ätzkalk möglichst entfernt und endlich das derartig vorbereitete Material durch Kochen mit Wasser oder besser durch Einwirkung eines Dampfstromes, wobei jedoch ein zu langes Erhitzen und eine zu hohe Temperatur sorgfältig zu vermeiden sind, in eine konzentrierte Lösung von Leim verwandelt. Nach der Klärung der erzielten Leimlösung in hölzernen Bottichen, den Leimkufen, läßt man dieselbe in Formen, den Leimtrögen, erkalten, zerschneidet hierauf die gebildete Gallerte mit Hilfe eines dünnen Drahtes in Blätter von der Dicke der Leimtafeln und trocknet letztere auf Netzen von Bindfaden oder Draht.

Zur Darstellung des Knochenleimes werden die Knochen zunächst durch Auskochen mit Wasser von Fett, alsdann durch Extrahieren mit Salzsäure von Calciumphosphat usw. befreit und schließlich wird das zurückbleibende, etwa $^1/_3$ vom Knochengewichte ausmachende Collagen, das Osseïn, nach dem Auswaschen mit Wasser, durch gespannten Wasserdampf in Leim verwandelt. Zur Erzielung von klarem Leim wird empfohlen, das Collagen, vor der Behandlung mit Wasserdampf, noch durch Extraktion mit wässerigem Ammoniak von Proteinsubstanzen zu befreien. Die auf diese Weise erzielte Leimlösung wird hierauf, wie oben erörtert ist, weiter verarbeitet. Aus der salzsauren, das Calciumphosphat enthaltenden Lösung wird durch Zusatz von Kalkmilch das Calciumphosphat wieder abgeschieden und als „präzipitiertes Calciumphosphat“ für Düngezwecke verwendet.

Der Fischleim wird besonders in den Donaufürstentümern aus der Haut, den Blasen, Gedärmen usw. der Knorpelfische durch anhaltendes Kochen mit Wasser bereitet. Die hierbei nach dem Erkalten erzielte Gallerte wird in dünne Blätter geschnitten, welche man trocknet und wie die Hausenblase zusammenrollt. Von dem Fischleim wesentlich verschieden ist das als Hausenblase im Handel befindliche leimgebende Gewebe der Schwimmblase des Hausens, *Acipenser Huso*, und anderer Arten der Gattung *Acipenser*. Zur Herstellung derselben werden die Schwimmblasen jener Fische der Länge nach aufgeschnitten, frisch einige Zeit in Wasser gelegt, dann von der äußeren Membran und von Blutgefäßen befreit, die innere Haut in verschiedene Formen gebracht (Kranz-, Lyra- und Blätterform) und endlich an der Luft in der Sonne getrocknet.

Je nach der Art des angewendeten Leimgutes und der größeren oder geringeren Sorgfalt, welche bei der Bereitung angewendet wurde, ist die Farbe, der Geruch und die Klebkraft des Leimes eine verschiedene. Die feinste Sorte des Leimes, die Gelatine, ist nahezu farblos, geruchlos und geschmacklos. Zu ihrer Darstellung dienen ausgesuchte, besonders sorgfältig gereinigte Kalbsknochen oder Kalbslederabfälle. Zuweilen wird auch ge-

wöhnlicher Leim in Gelatine umgewandelt, indem man denselben 2 Tage lang in der dreifachen Menge starken Essigs in der Kälte quellen läßt, dann die kristallhelle Masse, nach Entfernung des Essigs, mit kaltem Wasser auslaugt, den entsäuerten Leim hierauf bei niederer Temperatur schmilzt und auf Glasplatten ausgießt. Der gewöhnliche Tischlerleim hat meist eine gelbliche bis bernsteingelbe Farbe; die geringen Sorten sind braungelb bis schwarzbraun gefärbt. Der sogenannte Kölner Leim ist ein durch helle Farbe und große Klebkraft ausgezeichneter Lederleim. Der Knochenleim, welcher durch den Gehalt einer geringen Menge von Calciumphosphat ein milchiges Aussehen besitzt, welches häufig noch durch einen Zusatz von Baryumsulfat, Kreide, Bleiweiß usw. vermehrt wird, führt auch den Namen Patentleim. Der Knochenleim zeigt gewöhnlich einen glasartigen Glanz, wogegen der Lederleim mehr Seidenglanz und eine geringere Sprödigkeit besitzt.

Die Gelatine sei farblos oder nahezu ungefärbt; sie löse sich in heißem Wasser klar und mit neutraler Reaktion auf. Der Aschengehalt übersteige 2 Proz., der Wassergehalt 18 Proz. nicht.

Die für arzneiliche und für bakteriologische Zwecke verwendete Gelatine sei frei von schwefliger Säure. Zum Nachweis derselben läßt man 5 g Gelatine in einem weithalsigen Kolben von etwa 150 ccm Inhalt in 30 ccm Wasser quellen, löst dieselbe dann bei mäßiger Wärme und fügt 5 ccm Phosphorsäure von 25 Proz. zu. Der Kolben wird hierauf mit einem Kork, an dessen Unterseite ein mit Jodsäure-Stärkelösung befeuchteter Papierstreifen befestigt ist, lose verschlossen und unter öfterem Umschwenken im Wasserbade erwärmt. Es trete keine Blaufärbung des Papieres innerhalb von 15 Minuten ein (s. I. anorg. Tl., S. 206).

Zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure lasse man 10 bis 20 g zerschnittener Gelatine in einem Rundkolben von etwa 750 ccm Inhalt in 500 ccm Wasser 15 Minuten lang quellen, erwärme dann gelinde bis zur Lösung, füge zur Verhütung des Schäumens 2 bis 3 g Tannin zu und vertreibe hierauf die Luft aus dem Kolben und dem vorgelegten Kühler durch CO^2. Schließlich destilliere man in einem langsamen CO^2-Strom, nach Zusatz von 20 ccm Phosphorsäure von 25 Proz., 200 bis 250 ccm der Lösung in eine Jodlösung enthaltende Vorlage ab. Nach dem Abfiltrieren der etwa mit überdestillierten Fettsäuren bestimme man die gebildete Schwefelsäure als $BaSO^4$ (W. Lange).

Flüssige Gelatine, *Gelatine fluida*, wird durch Lösen von 20 Tln. Gelatine in 180 Tln. Wasser und Versetzen dieser zuvor aufgekochten Lösung mit 2 Tln. Citronensäure erhalten.

Vegetabilische Gelatine, Tangsäure, wird aus Laminariaarten dargestellt, indem man dieselben zunächst durch verdünnte Säuren von Kalk befreit und sie dann nach dem Auswaschen mit verdünnter Sodalösung extrahiert. Aus diesem Auszuge scheidet sich die Tangsäure auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als eine amorphe, stickstofffreie Masse ab. Die Alkalisalze dieser Säure sind in Wasser leicht löslich zu Flüssigkeiten, die ein starkes Kleb- und Emulgierungsvermögen besitzen (Krefting).

Alginsäure, Algin, wird eine stickstoffhaltige Säure: $C^{76}H^{22}N^2O^{22}$(?), bezeichnet, welche durch längeres Kochen von Laminariaarten mit konzentrierter Sodalösung und Übersättigen des Filtrats mit verdünnter Schwefelsäure erhalten wird. Die Alkalisalze dieser Säure sind in Wasser leicht löslich und sind wegen ihrer Klebkraft als Leim und Appreturmittel verwendet. Die Metallsalze der Alginsäure: Alginoide, sind arzneilich empfohlen (Stanford).

Algesin ist ein tragantähnliches, ebenfalls aus Meeresalgen dargestelltes Produkt. Letzteres ist auch bei der Alginose der Fall, einer Flüssigkeit, die als Lebertranersatz empfohlen ist.

Die bisher bekannten chemischen oder mechanischen Prüfungsmethoden des Leimes sind nur von sehr geringem Wert. Guter Leim kennzeichnet sich durch das Äußere: die Farbe, den Grad der Durchsichtigkeit, den Geruch (sowohl der kalten Tafel, als auch der heißen Gallerte), den Bruch, die möglichst klare Löslichkeit in heißem Wasser und die Beständigkeit an der Luft. Geringe Leimsorten sind hygroskopischer Natur. Guter Leim quillt in Wasser auf, ohne dabei zu zerfließen und ohne das Wasser zu färben; er schmilzt erst bei 50°. Der Knochenleim ist um so besser, je mehr er Wasser beim Aufquellen aufnimmt und je konsistenter die dabei entstehende Gallerte ist. Um Leim auf diese Weise auf sein Quellungsvermögen zu prüfen läßt man ein gewogenes Stück 24 Stunden lang in Wasser von 15° liegen, nimmt alsdann die Gallerte heraus, trocknet sie vorsichtig mit Fließpapier ab und wägt sie. Die Gewichtszunahme beträgt gewöhnlich wenigstens das $1^1/_2$fache. Auch eine Bestimmung des Wassergehaltes (in 2 bis 3 g einer geraspelten Durchschnittsprobe durch allmähliches Trocknen bei 100 bis 115°: 13 bis 15 Proz.), des Aschengehaltes: 2 bis 2,5 Proz., und des Säuregehaltes ist häufig für die Wertschätzung des Leimes von Wert. Zur Bestimmung des Säuregehaltes werden 30 g Leim mit 80 g Wasser in einem Rundkolben übergossen, zum Aufquellen einige Stunden bei Seite gestellt und dann durch einen Dampfstrom 200 ccm abdestilliert. In dem Destillate, welches häufig beträchtliche Mengen von schwefliger Säure enthält, ist schließlich der Säuregehalt durch $^1/_{10}$-Normalkalilauge zu ermitteln. Zur Ermittelung des Fettgehaltes (0,2 bis 0,5 Proz.) löst man 20 g Leim in 140 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., erwärmt 3 bis 4 Stunden lang am Rückflußkühler im kochenden Wasserbade, läßt alsdann erkalten und schüttelt dann die Lösung mit 50 ccm Petroleumäther tüchtig durch. Von dem Petroleumäther mißt man, nachdem er sich von der Leimlösung getrennt hat, hierauf einen möglichst großen aliquoten Teil ab, destilliert das Lösungsmittel in einem dünnwandigen, gewogenen Kölbchen ab und wägt das verbleibende Fett, nach dem Trocknen, bei 100° (Kissling).

Bisweilen gibt auch die Ermittelung des Stickstoffgehaltes einen Anhalt für den Wert des Leimes. 10 g Leim läßt man zu diesem Zweck in Wasser quellen und löst ihn hierauf zu 500 ccm auf. 25 ccm dieser Lösung (= 0,5 g Leim) vermischt man alsdann mit 50 ccm Alaunlösung von 5 Proz. und 100 ccm Tanninlösung von 1 Proz. Nach dem Absetzen wird der entstandene Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und darin nach dem Abtropfen (mit dem Filter) der Gehalt an Stickstoff nach Kjeldahl (s. S. 14) bestimmt. Der Gehalt an Glutin ergibt sich schließlich durch Multiplikation mit 5,656; Glutin = 17,68 Proz. N (E. Holla).

Die Asche des Haut- oder Lederleimes reagiert alkalisch und ist im allgemeinen frei von Chlor und Phosphorsäure, wogegen der wässerige Auszug der Asche des Knochenleimes meist neutral reagiert und die salpetersaure Lösung der Asche Phosphorsäure und Chlor enthält.

Um das Leimungsvermögen zu bestimmen, bereitet man sich wässerige Lösungen des zu prüfenden Leimes von bekanntem Gehalt (10 bis 20 Proz.), imprägniert damit Streifen von ungeleimtem Papier, entfernt den Leimüberschuß durch Pressen der Streifen zwischen Fließpapier und bestimmt nach dem Trocknen die Festigkeit in einer Papierprüfungsmaschine (Setterberg).

Harter Glycerinleim wird erhalten durch Quellenlassen von 2 Tln. guten Tischlerleims oder von 2 Tln. Gelatine in 2 Tln. Wasser, Zufügen von 4 Tln. Glycerin und Erwärmen bis zur Lösung; weicher Glycerinleim unter Anwendung von 1,5 Tln. Leim, 4,5 Tln. Wasser und 5 Tln. Glycerin; Mundleim durch Auflösen von 2 Tln. Leim oder Gelatine und 1 Tl. Zuckerpulver in 3 Tln. Wasser und Eindampfen der Lösung auf 4 Tle.; gehärteter Leim durch Einlegen von Leimtafeln in eine Lösung von essigsaurer oder schwefelsaurer Tonerde; Chromleim durch Mischen einer konzentrierten Lösung von 1 Tl. Kaliumdichromat mit der erwärmten Lösung von 5 Tln. Leim oder Gelatine in 45 Tln. Wasser. Die mit Chromleim gekitteten Gegenstände sind dem Sonnenlichte auszusetzen, wodurch eine unlösliche Verbindung von Chromoxyd und Leim gebildet wird. Da der Chromleim, wie bereits erwähnt, nur an den dem Licht ausgesetzten Stellen in Wasser unlöslich wird, dagegen an den nicht belichteten seine Löslichkeit in heißem Wasser bewahrt, so findet derselbe Anwendung bei dem Verfahren des Pigmentdrucks, des Lichtdrucks, der Photogalvanographie usw. (s. S. 2165).

Als Chromleim-Papier, Chromleim-Taffet, Cristia, Fibrine-Cristia bezeichnet man Manilahanfpapier oder Baumwollenmull, die mit Chromleim bestrichen und dann dem Licht ausgesetzt sind.

Hektographenmasse wird erhalten durch sechsstündiges Einquellen von 20 Tln. Kölner Leim oder bester Gelatine in 40 Tln. Wasser, Zufügen von 70 Tln. Glycerin und Erhitzen im Dampfbade unter langsamem Rühren (zur Vermeidung von Schaumbildung), bis das Gesamtgewicht 100 Tle. beträgt. Die hierzu erforderliche Hektographentinte wird hergestellt durch Lösen von 10 g Methylviolett 3 B unter Erwärmen in 10 g Weingeist und 90 g Wasser, oder durch Lösen von 10 g Anilinschwarz E in 100 g Wasser (E. Dieterich).

Flüssiger Leim wird durch Zusatz von Salpetersäure (100 Tle. Leim, 100 Tle. Wasser, 6 bis 12 Tle. roher Salpetersäure) oder durch Zusatz einer zur Flüssighaltung ausreichenden Menge von Essigsäure zu konzentrierter Leimlösung bereitet. Auch durch Auflösen von Leim in einer gleichen Menge starken Essigs und Zusetzen von etwas Alkohol, sowie von einer sehr geringen Menge Alaun, oder durch 12stündiges Erwärmen im Wasserbade einer Lösung von 3 Tln. Leim in 8 Tln. Wasser mit $1^1/_2$ Tln. Salzsäure von 25 Proz. und $^3/_4$ Tln. Zinksulfat, oder von 50 Tln. Gelatine, 50 Tln. Wasser und 0,5 Tln. Chlorzink, kann flüssiger Leim gewonnen werden. Der als Dampfleim bezeichnete flüssige Leim ist in obiger Weise durch Salpetersäure verflüssigt.

Bromocoll soll eine Bromtanninleimverbindung sein, welche 20 Proz. Brom und 30 Proz. Leim enthält. Dasselbe soll durch Fällung einer Bromtanninlösung mit Gelatinelösung erhalten werden. Gelbliches, geruch- und geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. An Stelle von Bromkalium arzneilich empfohlen. Lösliches Bromocoll wird durch Lösen von 10 Tln. Bromocoll in einer Lösung von 6 Tln. Borax und Verdünnen derselben mit Wasser zu 100 Tln. erhalten.

b) Chondrin. Zur Darstellung des als Chondrin, früher als Knorpelleim bezeichneten Leimgemisches, welche ähnlich wie die des Glutins zur Ausführung gelangt, benutzt man gewöhnlich die Rippenknorpel von Menschen oder Tieren. Dasselbe bildet eine gelbe bis bräunliche, spröde und dabei elastische Masse, welche in Alkohol und Äther unlöslich ist. In kaltem Wasser quillt es nur auf, in kochendem löst es sich zu einer klaren,

beim Erkalten gelatinierenden Flüssigkeit. Die wässerige Lösung des Chondrins ist linksdrehend. Chondrinlösungen werden zum Unterschiede von Glutinlösungen durch Essigsäure, Alaun, Bleiacetat und andere Metallsalzlösungen gefällt; Quecksilberchlorid ruft dagegen nur eine Trübung und keine Fällung hervor. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure bewirken Fällungen, die sich jedoch in einem geringen Überschuß des Fällungsmittels wieder lösen. Ob diese Reaktionen dem reinen Chondrin zukommen oder nur dem Gemisch von eigentlichem Chondrin mit den sonstigen Zersetzungsprodukten des Knorpels, ist zweifelhaft. Durch Gerbsäure wird Chondrinlösung ebenso wie die des Glutins gefällt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Ätzalkalien wird aus dem Chondrin nur Leucin und kein Glycocoll gebildet. In seiner Elementarzusammensetzung soll sich das Chondrin besonders im Stickstoff- (16 Proz.) und Sauerstoffgehalt vom Glutin unterscheiden.

Nach Schmiedeberg enthält die Knorpelsubstanz, wie schon erwähnt, leicht spaltbare Verbindungen von Eiweißstoffen mit Chondroitinschwefelsäure (Chondromucoid), sowie von leimgebender Substanz mit derselben Säure. Ob die leimgebende Substanz des Knorpels mit dem Collagen der Knochen identisch ist, ist zweifelhaft. Der aus der Knorpelsubstanz dargestellte Leim, das Chondrin, besteht aus einem Gemisch einer glutinartigen Substanz mit Verbindungen der Chondroitinschwefelsäure mit Leim- und eiweißartigen Stoffen. Die Chondroitinschwefelsäure: $C^{18}H^{27}NSO^{17}$, bildet ein weißes, amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver, dessen Lösung durch Gerbsäure nicht gefällt wird. Die Chondroitinschwefelsäure zerfällt leicht in Schwefelsäure und Chondroitin: $C^{18}H^{27}NO^{14}$, eine dem Gummi arabicum ähnliche Substanz, die den Charakter einer einbasischen Säure zeigt. Beim Kochen mit verdünnten Säuren wird das Chondroitin in Essigsäure und Chondrosin: $C^{12}H^{21}NO^{11}$, gespalten, eine gummiähnliche, in Wasser lösliche, rechtsdrehende Substanz, welche reduzierend auf Fehlingsche Kupferlösung einwirkt. Das Chondrosin scheint nach seinem Verhalten gegen Barythydrat die Atomgruppen der Glycuronsäure (s. S. 607) und des Glycosamins (s. S. 968) zu enthalten. Nach Neuberg und Orgler ist dies nicht der Fall, da durch Spaltung mit Barytwasser bei Bruttemperatur Tetraoxy-Amidocapronsäure: $C^6H^7(OH)^4(NH^2)O^2$, gebildet wird.

Sericin (Seidenleim): $C^{15}H^{25}N^5O^8$ nach Cramer, ist ein dem Glutin in mancher Beziehung ähnlicher, leimartiger Stoff, welcher der Rohseide durch Auskochen mit Wasser entzogen wird. Es bildet ein farbloses, geruchloses Pulver, welches in kaltem Wasser nur aufquillt, in heißem Wasser sich aber leicht löst. Beim Erkalten gelatinieren die Sericinlösungen. Bei längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure liefert es Tyrosin, Serin (s. S. 454), Alanin, Histidin und wenig Leucin.

Zu den leimgebenden Geweben und dem Fibroin (s. S. 2103) der Rohseide scheint auch das jodhaltige (1 bis 1,5 Proz. J) Spongin (s. S. 2103), die organische Grundlage des Badeschwammgewebes, in gewisser Beziehung zu stehen. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Conchiolin, der organischen Grundsubstanz des Skeletts der Muscheln.

T. Galle und Gallenbestandteile.

Als Galle bezeichnet man ein Gemisch von Sekreten, die besonders von den Leberzellen, jedoch auch von den Schleimhäuten, welche die Lebergänge und die Gallenblase auskleiden, abgesondert werden. Nach Barbéra steht die Gallenabsonderung im menschlichen Organismus in naher Beziehung zu der Menge des gebildeten Harnstoffes, indem eine Steigerung der ersteren mit einer Vermehrung des letzteren im Zusammenhange steht.

Die Galle bildet ein schleimiges, fadenziehendes, beim Schütteln schäumendes, eigentümlich riechendes, intensiv bitter schmeckendes Liquidum von gelblichbrauner (bei den Fleischfressern) oder grünlicher (bei den Pflanzenfressern) Farbe. Die Reaktion derselben ist im frischen Zustande eine neutrale oder gegen Lackmuspapier schwach alkalische. Der Gehalt an festen, darin gelösten Bestandteilen ist ein sehr schwankender; im Mittel beträgt er etwa 10 Proz. Als charakteristischen Hauptbestandteil enthält die Galle der verschiedenen Tiere, neben eigentümlichen, als Gallenpigmente bezeichneten Farbstoffen, die Natrium- und Kaliumsalze einiger Säuren, die unter dem Kollektivnamen Gallensäuren zusammengefaßt werden. Die am besten studierte Ochsengalle enthält überwiegend die Natrium- und in geringerer Menge auch Kaliumsalze der Glycocholsäure und der Taurocholsäure in ziemlich gleicher Quantität, wogegen in der menschlichen Galle das quantitative Verhältnis dieser beiden Säuren innerhalb sehr weiter Grenzen schwankt. Außer diesen beiden Gallensäuren sind in der Ochsengalle noch kleine Mengen von Glycocholeïnsäure, Taurocholeïnsäure und anderen Säuren, in der menschlichen Galle noch die entsprechenden Glycocoll- und Taurinabkömmlinge der kristallinischen, bei 169° schmelzenden Fellinsäure: $C^{23}H^{40}O^{4}$, enthalten. In der Fischgalle, in der Hundegalle, sowie in der Galle vieler Fleischfresser findet sich nur Taurocholsäure. In der Galle des Schweines sind zwei eigentümliche, der Glyco- und Taurocholsäure nahestehende Säuren enthalten, die Hyoglycocholsäure und Hyotaurocholsäure; ebenso ist die Gänsegalle durch das Vorkommen einer besonderen Gallensäure, der Chenotaurocholsäure, ausgezeichnet. Die verschiedenen Gallensäuren zeigen bezüglich ihres bitteren Geschmackes und ihres Verhaltens gegen Zucker und Schwefelsäure (s. unten Gallensäurereaktion) eine große Übereinstimmung. Gemeinsam ist ihnen ferner, daß sie durch Kochen mit Barytwasser in stickstoff- und schwefelfreie Säuren und in Amidosäuren gespalten werden.

Außer den Gallenpigmenten und den Salzen der Gallensäuren enthält die Galle noch Cholesterin (s. S. 737), Cholin (s. S. 771), Lecithin und seine Zersetzungsprodukte (s. S. 705), Schleim, Fette, Salze der Stearinsäure, Palmitinsäure, Ölsäure und Myristicinsäure, Spuren von Harnstoff, sowie von anorganischen Salzen: Chlornatrium,

Chlorkalium, Kalium-, Natrium-, Calcium- und Magnesiumphosphat, geringe Mengen von Eisen, Mangan und Kieselsäure.

Von den Gallen der verschiedenen Tiere findet nur die Ochsengalle eine beschränkte arzneiliche Anwendung und zwar einfach eingedickt als *Fel tauri inspissatum*, sowie befreit von Schleim und Farbstoff als *Fel tauri depuratum siccum.*

Eingedickte Ochsengalle. *Fel tauri inspissatum.* Zur Darstellung dieses Präparates dampfe man erwärmte und durch Leinwand kolierte, frische Ochsengalle in einem Porzellangefäße im Dampfbade, ohne starkes Umrühren, zur Extraktkonsistenz ein.

Die eingedickte Ochsengalle bildet eine bräunlichgrüne, gallenartig riechende, intensiv bitter schmeckende, extraktartige Masse, welche sich klar in Wasser mit grünlicher Farbe löst. Sie enthält die gesamten, im Vorstehenden namhaft gemachten Gallenbestandteile.

Gereinigte Ochsengalle. *Fel tauri depuratum siccum, Natrium choleinicum.* Darstellung. Gleiche Teile frischer Ochsengalle und Alkohol von 90 bis 91 Proz. werden gemischt, die Mischung wird nach 12stündigem Stehen filtriert, das Filtrat von Alkohol befreit und der wässerige Rückstand unter Umschütteln und Erwärmen mit so viel reiner, frisch ausgeglühter Tierkohle versetzt, daß eine der Mischung entnommene und filtrierte Probe nur noch schwach gelb gefärbt erscheint. Hierauf wird die Masse filtriert, die Kohle mit Wasser etwas nachgewaschen und das Filtrat durch Eindampfen im Wasserbade in ein trockenes Pulver verwandelt. Ausbeute etwa 7 Proz. der frischen Galle.

Die derartig gereinigte Galle, welche alle Bestandteile der Ochsengalle, mit Ausnahme des Schleimes und der Gallenpigmente, besonders aber die Natrium- und Kaliumsalze der Glycochol- und Taurocholsäure enthält, bildet ein gelblichweißes, hygroskopisches, in Wasser und Alkohol mit gelblicher Farbe lösliches Pulver von etwas gallenartigem Geruch und anfangs süßlichem, dann intensiv bitterem Geschmack. Versetzt man die Lösung der gereinigten Galle in absolutem Alkohol mit wasserfreiem Äther, so scheidet sich ein harzartiger Niederschlag aus, der sich nach und nach unter der darüberstehenden Flüssigkeit in große Gruppen glänzender, sternförmig vereinigter Nadeln umwandelt. Diese sogenannte kristallisierte Galle besteht aus einem Gemisch von glycocholsaurem und taurocholsaurem Natrium.

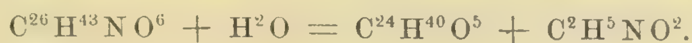
Fügt man einer Auflösung der gereinigten Galle, die nur eine Spur davon zu enthalten braucht, $^2/_3$ des Volums konzentrierter Schwefelsäure derartig zu, daß sich die Mischung nicht über 60^0 erwärmt, und setzt dann unter Umschütteln vorsichtig mit einem Glasstabe 3 bis 5 Tropfen einer Lösung von 1 Tl. Rohrzucker in 5 Tln. Wasser oder eine Spur Furfurol zu, so färbt sich die Flüssigkeit sehr schön violett. Die Reaktion bleibt die gleiche, wenn die Zuckerlösung der Gallelösung schon vor der Schwefelsäure zugesetzt wird: Pettenkofersche Gallensäurereaktion —. Diese Reaktion, die auf der Einwirkung von Furfurol, welches aus dem Zucker durch die Schwefelsäure gebildet wird, auf die Gallensäure beruht, tritt auch ein, wenn an Stelle von konzentrierter Schwefelsäure sirupdicke Phosphorsäure angewendet wird. Bei der Ausführung der Pettenkoferschen Gallenreaktion ist ein zu starkes Erwärmen und ein zu großer Zusatz von Zuckerlösung zu vermeiden.

Ovogal soll eine Verbindung von Gallensäuren mit Eiweiß sein. Grünlichgelbes, in Wasser, Alkohol und in verdünnten Säuren unlösliches Pulver (Riedel).

Gallseife. Die zur Reinigung von Seidenzeug usw. dienende Gallseife besteht aus einem Gemische von frischer Ochsengalle mit neutraler Seife. Gewöhnlich wird dieselbe bereitet durch Mischen von 2 Tln. fester neutraler Seife mit 1 Tl. Ochsengalle, unter Anwendung von Wärme. Häufig enthält die Gallseife auch etwas Terpentin, Zucker oder Honig.

Glycocholsäure: $C^{26}H^{43}NO^{6}$, wird aus gereinigter Ochsengalle (siehe oben) gewonnen, indem man deren wässerige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis sich eine starke milchige Trübung zeigt, und sie hierauf, nach Zusatz von etwas Äther, der Ruhe überläßt. Nach 24 Stunden hat sich die Flüssigkeit mit einem Magma feiner Nadeln von Glycocholsäure erfüllt, welche durch Umkristallisation aus kochendem Wasser zu reinigen sind. Die Taurocholsäure bleibt hierbei in Lösung. Die Trennung beider Säuren kann auch derartig bewirkt werden, daß man die wässerige Lösung der gereinigten Galle mit Bleiacetatlösung ausfällt, den aus glycocholsaurem Blei bestehenden Niederschlag sammelt, auswäscht, mit siedendem Alkohol von 85 Proz. auszieht und diese Lösung noch heiß mit $H^{2}S$ behandelt. Aus dem Filtrate vom ausgeschiedenen Schwefelblei scheidet sich, nach Zusatz von Wasser bis zur bleibenden Trübung, die Glycocholsäure allmählich in Kristallen aus. Aus dem Filtrate des Bleiacetatniederschlages kann die Taurocholsäure durch Bleiessig in Gestalt ihres Bleisalzes abgeschieden werden.

Die Glycocholsäure bildet feine, weiße, bittersüß schmeckende, bei 133° schmelzende, sauer reagierende Nadeln, die zusammengedrückt zu einer glänzenden, papierähnlichen Masse zusammenschwinden. In kaltem Wasser ist sie nur wenig löslich (etwa 1 : 300), leicht löslich aber in heißem Wasser und in Alkohol. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Beim Verdunsten ihrer alkoholischen Lösung bleibt die Glycocholsäure als harzartige Masse zurück. Sie fällt Leimlösung nicht. Sie ist eine einbasische Säure, deren Alkalisalze in Wasser leicht löslich sind; die Schwermetallsalze sind in Wasser unlöslich. Durch Kochen mit Kalilauge oder mit Barytwasser wird sie in Glycocoll: $C^{2}H^{5}NO^{2}$, und in Cholsäure: $C^{24}H^{40}O^{5}$, gespalten (Strecker):



$$C^{26}H^{43}NO^{6} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{5}NO^{2}.$$

Die Glycocholsäure kann aus ihren Spaltungsprodukten regeneriert werden, indem man den Cholsäureäthyläther: $C^{23}H^{39}O^{3}—CO.OC^{2}H^{5}$, durch Einwirkung von Hydrazin in ein Hydrazid: $C^{23}H^{39}O^{3}—CO.NH—NH^{2}$ verwandelt, dieses durch salpetrige Säure in ein Azid: $C^{23}H^{39}O^{3}—CO.N^{3}$, überführt, und letzteres dann in alkalischer Lösung mit Glycocoll zusammenbringt, wobei neben Stickstoffnatrium: $N^{3}Na$, glycocholsaures Natrium gebildet wird (S. Bondi, E. Müller).

Durch Kochen mit Säuren wird die gleiche Zersetzung wie durch Kalilauge bewirkt, jedoch wird die gebildete Cholsäure dabei unter Wasserabspaltung in das amorphe, harzartige, in Wasser und Alkohol unlösliche, in Äther schwer lösliche Dyslysin: $C^{24}H^{36}O^{3}$, verwandelt (Demarçay). Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht letzteres wieder in cholsaures Kalium über.

Die Cholsäure oder Cholalsäure: $C^{24}H^{40}O^{5}$ oder $C^{20}H^{31}(CH^{2}.OH)(CH^{2}.OH)(CH.OH)CO.OH$, findet sich im Darminhalt und im ikterischen Harn. Dieselbe kristallisiert aus Alkohol mit 1 Mol. Alkohol in farblosen, glänzenden, leicht verwitternden Quadratoctaedern, die fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther sind. Aus verdünnter Essigsäure kristallisiert die Cholsäure mit 1 Mol. $H^{2}O$ in Prismen, aus siedendem Wasser in sehr kleinen, wasserfreien Prismen. Die wasser- und alkoholhaltigen

Kristalle werden bald undurchsichtig. Die Lösungen der Cholsäure und ihrer Salze sind rechtsdrehend. Die Cholsäure ist eine einbasische und vieratomige Säure. Wasserfrei schmilzt sie bei 197⁰. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid geht sie in Diacetylcholsäure über. Bei vorsichtiger Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung geht die Cholsäure in Dehydrocholsäure: $C^{24}H^{34}O^5$ oder $C^{20}H^{31}(CH:O)(CH:O)(CO)CO.OH$, über; Nadeln vom Schmelzp. 237⁰. Durch elektrolytische Reduktion wird die Dehydrocholsäure in Reductodehydrocholsäure: $C^{24}H^{36}O^5$, verwandelt; feine, bei 188⁰ schmelzende Nadeln (M. Schenck). Bei der Oxydation der Cholsäure mit Kaliumpermanganat entstehen Biliansäure: $C^{24}H^{34}O^8$ oder $C^{19}H^{31}(CO)(CO)(CO.OH)^3$, (glänzende Kristalle vom Schmelzp. 274 bis 275⁰) und die damit isomere Isobiliansäure. Durch stärkere Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung geht die Biliansäure in Ciliansäure: $C^{20}H^{28}O^8$ (Schmelzp. 242⁰) über.

Bei energischer Oxydation der Cholsäure mit Salpetersäure werden verschiedene Säuren gebildet: eine Säure der Formel $C^{19}H^{28}O^{10}$, ferner Choloidansäure bzw. Cholecamphersäure: $C^{18}H^{28}O^8$ (Schmelzp. 324⁰), α-Methylglutarsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure usw. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure, bei Gegenwart von etwas Quecksilber und darauf folgende Oxydation mit Salpetersäure wird die Cholsäure in Rhizocholsäure (Benzolpentacarbonsäure) verwandelt.

Die Cholsäure scheint in ihrer Konstitution zu dem Cholesterin in Beziehung zu stehen. Mit Jod liefert die Cholsäure eine der Jodstärke ähnliche blaue Verbindung. Die Cholsäure, das Dyslysin und die Glycocholsäure liefern die Pettenkofersche Gallensäurereaktion (s. oben) — Hammarsten, Latschinoff, Cleve, Mylius, Lassar-Cohn, Pregl, Panzer, Letsche u. a. —

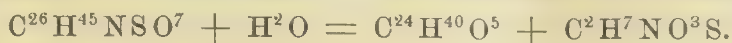
Cholsaures Quecksilberoxyd: $(C^{24}H^{39}O^5)^2Hg$, durch Fällung von cholsaurem Natrium mit Mercurinitrat in verdünnt alkoholischer Lösung darstellbar, bildet ein weißes, mehr oder minder kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver. Mergal ist ein Gemisch aus 1 Tl. cholsaurem Quecksilberoxyd und 2 Tln. Albumintannat (Riedel).

Glycocholeïnsäure: $C^{26}H^{43}NO^5$, kommt in geringer Menge in der Rinder- und Menschengalle vor. Sie kristallisiert in feinen, bei 175 bis 176⁰ schmelzenden Nadeln, welche in Wasser viel schwerer löslich sind als die Kristalle der Glycocholsäure. Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zerfällt die Glycocholeïnsäure in Glycocoll und Choleïnsäure (Wahlgren, Hammarsten).

Choleïnsäure: $C^{24}H^{40}O^4 + 1^1/_2 H^2O$, findet sich in wechselnder Menge in der Rindergalle; sie entsteht bei der Zerlegung der Glycocholeïnsäure mit Barytwasser. Die Choleïnsäure ist der Cholsäure sehr ähnlich, sie unterscheidet sich davon durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Essigsäure. Wasserhaltig schmilzt sie bei 149⁰, wasserfrei bei 186 bis 187⁰ (Latschinoff, Lassar-Cohn, Langheld). Der Choleïnsäure ähnlich, jedoch damit nicht identisch ist die Desoxycholsäure: $C^{24}H^{40}O^4$, welche in geringer Menge in der Rindergalle vorkommt, sowie bei der Reduktion von Cholsäure mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht. Schmelzp. 173⁰ (aus Eisessig 145⁰), Pregl. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefern Choleïnsäure und Desoxycholsäure Cholansäure: $C^{24}H^{36}O^7$ oder $C^{20}H^{33}(CO)(CO.OH)^3$, Schmelzp. 294 bis 295⁰.

Taurocholsäure: $C^{26}H^{45}NSO^7$, ist aus dem aus Ochsengalle durch Bleiessig erhaltenen Bleisalze (s. oben) nur schwierig rein darzustellen, da dasselbe darin stets mit glycocholsaurem und fettsaurem Blei gemischt ist.

Leichter wird sie aus der Hundegalle, die keine Glycocholsäure enthält, im reinen Zustande erhalten. Die Darstellungsweise der Taurocholsäure entspricht der der Glycocholsäure, nur wird sie durch Bleiessig und schließlich aus ihrer konzentrierten alkoholischen Lösung durch Äther gefällt. Die Taurocholsäure bildet glänzende, nadelförmige, hygroskopische, bitter schmeckende Kristalle, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind. Ihre Lösungen sind rechtsdrehend. Die Taurocholsäure fällt Leimlösung. Beim Erhitzen mit Wasser auf 100°, oder beim Kochen mit Ätzalkalien oder Säuren zerfällt sie nach *Strecker* in *Cholsäure*: $C^{24}H^{40}O^{5}$, und in *Taurin*: $C^{2}H^{7}NO^{3}S$ oder $C^{2}H^{4}(NH^{2}).SO^{3}H$, die in farblosen monoklinen Säulen kristallisierende Amidoverbindung der Isäthionsäure: $C^{2}H^{4}(OH).SO^{3}H$ (s. S. 221):



$$C^{26}H^{45}NSO^{7} + H^{2}O = C^{24}H^{40}O^{5} + C^{2}H^{7}NO^{3}S.$$

Synthetisch ist die Taurocholsäure aus Taurin in einer ähnlichen Weise erhalten, wie die Glycocholsäure aus Glycocoll (s. oben).

Gegen Schwefelsäure und Zucker verhält sich die Taurocholsäure wie die Glycocholsäure.

Der Glycochol- und Taurocholsäure sehr ähnlich sind die in der Schweinegalle enthaltenen Gallensäuren, die *Hyoglycocholsäure*: $C^{27}H^{43}NO^{5}$, und die *Hyotaurocholsäure*: $C^{27}H^{45}NSO^{6}$, welche beim Kochen mit Ätzalkalien in Glycocoll, bzw. Taurin und in *Hyocholsäure*: $C^{25}H^{40}O^{4}$, zerfallen (*Strecker*). Die in der Gänsegalle enthaltene, der Taurocholsäure ähnliche *Chenotaurocholsäure*: $C^{29}H^{49}NSO^{6}$, spaltet sich beim Kochen mit Barytwasser in *Taurin* und *Chenocholsäure*: $C^{27}H^{44}O^{4}$ (*Heintz*).

Das *Taurin*, *Amido-Isäthionsäure*: $CH^{2}.NH^{2}—CH^{2}—SO^{3}H$, findet sich frei und in Verbindung mit Cholsäure als Taurocholsäure in der Galle, im Darminhalte, im Lungengewebe, in den Nieren und in der Muskelflüssigkeit kaltblütiger Tiere. Auch im Fleischextrakte ist das Taurin nach *Micko* enthalten. Zur Darstellung desselben kocht man Rindsgalle einige Stunden mit verdünnter Salzsäure, verdunstet die filtrierte Flüssigkeit zur Trockne, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und kristallisiert das Ungelöste aus Wasser um. Synthetisch wird das Taurin erhalten durch Erhitzen von chloräthylsulfosaurem Silber: $C^{2}H^{4}Cl—SO^{3}Ag$, mit starkem, wässerigem Ammoniak auf 100° (*Kolbe*). Die *Chloräthylsulfosäure* entsteht durch Einwirkung von PCl^{5} auf Isäthionsäure (s. S. 221). Auch durch Eindampfen von Vinylamin (s. S. 774) mit wässeriger schwefliger Säure resultiert Taurin (*Gabriel*). Das Taurin löst sich in 15 Tln. Wasser; in Alkohol ist es unlöslich. Es verbindet sich mit einigen Metalloxyden zu Salzen, ohne eigentlich saure oder basische Eigenschaften zu besitzen. Nach dem Genuß von Taurin tritt im Harn *Taurocarbaminsäure*: $NH^{2}—CO—NH.CH^{2}—CH^{2}—SO^{3}H$, auf; glänzende, quadratische Blättchen, die leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther sind.

Taurocholeïnsäure: $C^{26}H^{45}NSO^{6}$, findet sich in kleiner Menge in der Rinder- und Hundegalle. Amorphe, in Wasser leicht lösliche, widrigbitter schmeckende Masse, die beim Kochen mit Kalilauge in Taurin und Choleïnsäure (s. oben) zerfällt (*Hammarsten*, *Gullbring*).

Lithofellinsäure: $C^{20}H^{36}O^{4}$ (*Wöhler*), bildet neben Ellagsäure (siehe S. 1203) den Hauptbestandteil der unter dem Namen *Bezoare* bekannten Darmkonkretionen einer persischen Ziegenart. Sie kristallisiert in kleinen, in Wasser unlöslichen, bei 199° schmelzenden Prismen, welche ebenfalls die *Pettenkofersche* Gallensäurereaktion liefern. Bei dreistündigem Kochen mit der 15fachen Menge Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure geht die Lithofellinsäure in ein zähflüssiges Lacton: $C^{20}H^{34}O^{3}$, beim Kochen mit alko-

holischer Barythydratlösung in die bei 152° schmelzende, in glänzenden Blättchen kristallisierende Säure: $C^{18}H^{30}O^{3}$, über (Jünger, Klages).

Der Nachweis von Gallensäuren in ikterischem Harn kann wegen des auch im normalen Harn vorhandenen Indicans (s. S. 1229), welches eine weinrote bis violettrote Färbung veranlaßt, nicht direkt mittels der Pettenkoferschen Reaktion (s. oben) geschehen. Auch die Gegenwart von Kohlehydraten im Harn würde bei direkter Ausführung der Pettenkoferschen Reaktion zu Täuschungen Veranlassung geben. Um die Gallensäure mit Sicherheit im Harn nachzuweisen, fällt man nach Hoppe-Seyler den Harn mit Bleiessig und wenig Ammoniak aus, wäscht den Niederschlag mit Wasser, kocht ihn mit Alkohol aus, filtriert heiß und verdunstet die Lösung des gallensauren Bleies mit einigen Tropfen Sodalösung zur Trockne. Der Rückstand wird alsdann mit absolutem Alkohol ausgekocht, die erzielte Lösung auf ein kleines Volum verdunstet und dieses direkt auf Gallensäuren nach Pettenkofer geprüft (s. oben), oder dasselbe wird in einem verschließbaren Gefäße mit viel Äther versetzt. Hierdurch wird das gallensaure Natrium zunächst als amorpher Niederschlag abgeschieden, der sich jedoch oft nach längerem Stehen in Büschel von Kristallnadeln verwandelt. Mit dem auf diese Weise isolierten gallensauren Salze stellt man dann die Pettenkofersche Reaktion (s. S. 2172) an.

Die Pettenkofersche Gallensäurenreaktion kann auch derartig ausgeführt werden, daß man die Lösung des gallensauren Natriums mit einer Spur Rohrzuckerlösung von 2 Proz. in einem Porzellanschälchen eintrocknen läßt und den Rückstand mit 1 bis 2 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure verreibt. Bei Spuren von Gallensäure tritt die kirschrote Färbung erst nach 10 bis 15 Minuten ein, hält jedoch dann meist etwa 30 Minuten an.

Gallenfarbstoffe. Die eigentümliche Färbung, welche die Galle der verschiedenen Tiere zeigt, wird besonders durch das Vorhandensein zweier Farbstoffe, des Bilirubins und des Biliverdins, bedingt. Andere Gallenfarbstoffe, wie z. B. das Bilifuscin, das Bilihumin und das Biliprasin, finden sich nur in geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen. Die Gallenfarbstoffe scheinen sich durch Zersetzung des roten Blutfarbstoffes zu bilden und zum Teil in naher Beziehung zum Hämatin zu stehen, wenigstens lassen sich Bilirubin und Biliverdin durch Reduktion in denselben Farbstoff, das Hydrobilirubin, überführen, welcher unter den gleichen Bedingungen aus Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 2134) erzeugt wird. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den betreffenden Oxydationsprodukten (s. S. 2134). Die Gallenfarbstoffe sind nur zum Teil kristallisierbar. In Wasser sind sie unlöslich, dagegen werden sie leicht von verdünnten Ätzalkalien aufgelöst. Höchst charakteristisch für alle Gallenfarbstoffe ist ihr Verhalten gegen Salpetersäure, die etwas salpetrige Säure enthält: Gmelinsche Gallenreaktion —. Fügt man zur alkalischen Lösung der Gallenfarbstoffe salpetrige Säure enthaltende Salpetersäure, oder Kaliumnitrit und Schwefelsäure, so färbt sich die gelbe Lösung zunächst grün, dann blau, violett, rubinrot und endlich schmutziggelb. Unterschichtet man die Gallenfarbstofflösung mit obiger Salpetersäure, so treten diese Farbenreaktionen an der Berührungsfläche auf (s. unten).

Zur Darstellung der Gallenfarbstoffe dienen gewöhnlich die Gallensteine vom Menschen oder vom Ochsen, in denen dieselben gebunden an Calcium und Magnesium in reichlicher Menge enthalten sind.

Bilirubin: nach Nencki $C^{16}H^{18}N^{2}O^{3}$ oder nach Staedeler, Maly und Küster $C^{32}H^{36}N^{4}O^{6}$, bildet den Hauptbestandteil vieler Ochsengallensteine; es findet sich ferner in allen Gallen, besonders den gelben und braunen, sowie

im Serum des Pferdeblutes. Es kristallisiert aus Chloroform oder aus Dimethylanilin in roten, monoklinen Prismen, welche unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter löslich in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff sind. In Ätzalkalien löst es sich leicht auf zu einer tief orangerot gefärbten Flüssigkeit, welche selbst in sehr verdünntem Zustande die Haut noch gelb färbt. Beim Stehen an der Luft, rascher beim Durchleiten von Sauerstoff nimmt letztere Lösung eine grüne Farbe an infolge Überführung des Bilirubins in Biliverdin. Naszierender Wasserstoff verwandelt das Bilirubin in einen braunroten Farbstoff, das Hydrobilirubin: $C^{32}H^{40}N^4O^7$ (Urobilin). Der gleiche oder ein sehr ähnlicher Farbstoff, welcher auch fertig gebildet im Harn[1] (s. S. 877), in der Menschen- und Hundegalle, sowie in den Fäces vorkommt, entsteht ebenfalls bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf Biliverdin, auf Hämatin und Hämatoporphyrin (s. S. 2134). Durch Oxydation mit Salpetersäure wird das Urobilin in das blauviolette Bilicyanin, sowie in Choletelin: $C^{15}H^{18}N^2O^6$, eine rotbraune, in Alkohol mit rubinroter Farbe lösliche, amorphe Substanz verwandelt (Maly).

Biliverdin: $C^{16}H^{18}N^2O^4$ oder $C^{32}H^{36}N^4O^8$, ist besonders in den grün gefärbten Gallen enthalten. Es bildet ein grünschwarzes Pulver, welches unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, leichter löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist. Es entsteht, wenn die Lösung des Bilirubins in Natronlauge mit Luft geschüttelt oder gekocht wird, sowie bei vorsichtiger Oxydation von Bilirubin, welches in Chloroform gelöst ist, mit alkoholischer Jodlösung oder Hüblscher Jodlösung (Jolles). Bei weiterer Oxydation wird durch Hüblsche Jodlösung Bilixanthin: $C^{16}H^{18}N^2O^6$, ein amorpher, gelbbrauner, in Alkohol und Chloroform löslicher Stoff gebildet. Durch Oxydation mit Natriumdichromat wird das Biliverdin und auch das Bilirubin in Hämatinsäureimid — siehe S. 2032 — (Biliverdinsäure) verwandelt (W. Küster). Bei der Reduktion mit Zinkstaub oder mit naszierendem Jodwasserstoff liefert das Biliverdin und das Bilirubin Hämopyrrol: $C^8H^{13}N$ (s. S. 2135), Orndorff, Trepla. Aus diesem Verhalten bei der Oxydation und der Reduktion geht hervor, daß diese beiden Gallenfarbstoffe zu dem Blutfarbstoff in direkter Beziehung stehen.

Bilifuscin: $C^{16}H^{20}N^2O^4$ oder $C^{32}H^{40}N^4O^8$, kommt nur in sehr geringer Menge in den menschlichen Gallensteinen vor. Es bildet eine fast schwarze, glänzende Masse, die unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, leicht löslich in Alkohol und in Ätzalkalien ist. Dem Bilifuscin ist das Biliprasin: $C^{16}H^{22}N^2O^6$ oder $C^{32}H^{44}N^4O^{12}$, sehr ähnlich; von Alkohol wird es jedoch mit grüner Farbe gelöst, während Bilifuscin mit brauner Farbe in Lösung geht.

Bilihumin bildet das Endprodukt der Oxydation aller Gallenfarbstoffe, in alkalischer Lösung, an der Luft. In den Gallensteinen findet es sich als eine schwarzbraune, pulverförmige Masse.

Nach W. Küster sind Bilifuscin, Biliprasin und Bilihumin nicht als einheitliche, chemische Verbindungen zu betrachten.

Choleprasin wird von W. Küster ein grüner, schwefelhaltiger, aus Gallensteinen isolierter Farbstoff bezeichnet, welcher in Alkohol unlöslich, in Eisessig löslich ist.

Cholohämatin findet sich in der Rinder- und Schafgalle. Dasselbe ist nach Marchlewski identisch mit dem aus siedendem Chloroform in dunkelvioletten, metallisch glänzenden Schuppen kristallisierenden Bilipur-

---

[1] Nach Mac Munn sind das Hydrobilirubin und das Urobilin des Harns nicht identisch.

purin: $C^{32}H^{34}N^4O^5$, sowie mit dem Phylloerythrin, einem Umwandlungsprodukte des Chlorophylls.

Mit den Gallenfarbstoffen sind zum Teil auch die Farbstoffe der Vogeleierschalen identisch.

Der Nachweis der Gallenfarbstoffe im Harn pflegt gewöhnlich mittels der Gmelinschen Gallenreaktion geführt zu werden. Zu diesem Zwecke filtriere man den meist dunkelgelb oder braun gefärbten Harn durch ein kleines, dickes Filter, entfalte das feuchte Filter auf einer Glasplatte und betupfe es dann mit rauchender Salpetersäure. An den betupften Stellen bildet sich bei Gegenwart von Gallenfarbstoff hierdurch ein Farbenring, der von innen nach außen gelbrot, violett, blau und grün erscheint. Versetzt man ferner den zu prüfenden Harn mit einem Tropfen einer Lösung von Kaliumnitrit (1:100) und etwas verdünnter Schwefelsäure, so nimmt er, bei Gegenwart von mehr als Spuren von Gallenfarbstoff, eine grüne Färbung an. Auch durch Schichtung einiger Cubikcentimeter schwach gelber Salpetersäure (5 Tle. konzentrierte Salpetersäure und 1 Tl. rauchende Salpetersäure) mit der gleichen Menge des zu untersuchenden Harns läßt sich durch das allmähliche Auftreten einer blaugrünen Zone das Vorhandensein von Gallenfarbstoff dartun.

Überschichtet man ferner 10 bis 20 ccm Harn mit 2 bis 3 ccm verdünnter Jodtinktur (10 ccm *Tinct. Jodi*, 100 ccm Alkohol), so tritt bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen sofort oder nach einer Minute an der Berührungsfläche eine grüne Zone auf (H. Rosin).

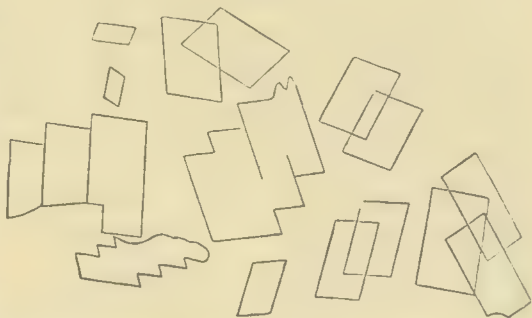
Um kleine Mengen von Gallenfarbstoff, besonders in sehr dunkel gefärbten oder in indikanhaltigen Harnen nachzuweisen, mache man dieselben mit Natriumcarbonat oder Natronlauge alkalisch und setze so lange Chlorbaryumlösung zu, als hierdurch noch ein gefärbter Niederschlag entsteht. Ikterischer Harn liefert hierbei einen gelben, normaler Harn einen weißen Niederschlag. Kocht man den abfiltrierten Niederschlag, nach dem Auswaschen mit Wasser, mit Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zugesetzt sind (Huppert), oder mit Natriumcarbonatlösung, so entfärbt sich der Niederschlag und es resultiert eine grün gefärbte Lösung. Auch beim Betupfen des Barytniederschlages mit rauchender Salpetersäure treten die charakteristischen Farbenreaktionen (siehe oben) auf. Wird ferner jener Barytniederschlag mit 1 bis 2 ccm Alkohol von 95 Proz. geschüttelt, von welchem zuvor 5 ccm mit 1 ccm eines durch Kochenlassen gelblich gewordenen Gemisches aus 19 ccm Salzsäure von 25 Proz. und 1 ccm Salpetersäure von 25 Proz. versetzt sind, so färbt sich die Flüssigkeit grün (Hammarsten).

Nach A. Jolles lassen sich kleine Mengen von Gallenfarbstoffen im Harn auch in der Weise erkennen, daß man in einem Scheidetrichter 50 ccm Harn mit 5 ccm Chlorbaryumlösung von 10 Proz. und 5 ccm Chloroform mehrere Minuten lang kräftig schüttelt, die Mischung dann absetzen läßt und hierauf die wässerige Flüssigkeit von dem Chloroform und dem Niederschlage abpipettiert oder vorsichtig abgießt. Alsdann fügt man zu dem Chloroform usw. 2 bis 3 ccm verdünnte Hüblsche Jodlösung und 1 ccm konzentrierte Salzsäure, schüttelt kräftig um und läßt absetzen. Bei Gegenwart von Gallenfarbstoffen färbt sich die Mischung grün bis grünblau. Die Hüblsche Jodlösung ist durch Mischen einer Lösung von 0,13 g Jod in 100 ccm Alkohol von 95 Proz. mit einer Lösung von 0,16 g Quecksilberchlorid in 100 ccm Alkohol von 95 Proz. zu bereiten.

Gallensteine. Unter Gallensteinen versteht man Konkretionen, welche sich aus der Galle in der Gallenblase oder im Darmkanale abscheiden.

Sie bestehen aus einem Gemische von Cholesterin mit Gallenfarbstoffen (zum Teil an Calcium und Magnesium gebunden), Fett, Schleim, Erdphosphaten und Carbonaten usw. Die Farbe, Beschaffenheit, Form und Größe der menschlichen Gallensteine ist eine sehr verschiedene. Die kristallinischen bestehen fast nur aus Cholesterin; sie sind leicht zu pulvern, sind nur wenig gefärbt, glänzen auf der Schnittfläche und haben einen faserigen, kristallinischen Bruch. Kocht man sie im zerriebenen Zustande mit Alkohol aus, so scheidet sich beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung das Cholesterin in charakteristischen Formen (s. Fig. 121) ab. Zur weiteren Charakterisierung des Cholesterins dient sein Schmelzpunkt (148°) und sein Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und wenig Jod, welches auch unter dem Mikroskop beobachtet werden kann, sowie die auf S. 739 angegebenen Reaktionen. Auch die nicht kristallinischen, glatten, gelblichweißen Gallensteine von seifenartigem Glanze, welche beim Menschen am häufigsten vorkommen, bestehen im wesentlichen aus Cholesterin. In einzelnen Gallensteinen lassen sich auch abwechselnde Schichten von Cholesterin und Gallenpigmenten beobachten. Gallenkonkretionen, die nur aus Gallenpigmenten, hauptsächlich aus Bilirubinkalk, bestehen, kommen beim Menschen nur selten vor, während die Rindsgallensteine meist diese Beschaffenheit haben. Letztere bilden dunkel rotbraune oder dunkelgrüne, zuweilen metallisch glänzende, leicht zerreibliche Massen.

Fig. 121.



Cholesterin (200fache Vergrößerung).

Die Anwesenheit der Gallenpigmente läßt sich in den Gallensteinen leicht nachweisen, indem man sie zerreibt, das Pulver mit Natriumcarbonatlösung oder verdünnter Natronlauge auskocht und mit letzterer Lösung dann die Gmelinsche Gallenreaktion (s. oben) ausführt.

U. Tierische Sekrete.

Moschus. Als der alleinige Träger des intensiven, nach Berthelot noch in einer Menge von 0,00000000000000001 g wahrnehmbaren Geruchs des echten Moschus, ist das ketonartige Muskon: $C^{16}H^{30}O$, zu betrachten. Dasselbe wird aus dem ätherischen Extrakt des Moschus durch Destillation mit Wasserdämpfen, Ausschütteln des Destillats mit Äther und fraktionierte Destillation der von Äther befreiten Auszüge bei starker Luftverdünnung erhalten. Der Gehalt des Moschus an flüchtigem Moschusöl schwankt zwischen 0,5 und 2,7 Proz.

Das Muskon ist ein farbloses, dickflüssiges Öl, welches sich mit Alkohol in jedem Mengenverhältnis mischt. Es siedet bei 2 mm Druck bei 142 bis 143° und hat ein spez. Gew. von 0,9268 bei 15°. Linksdrehend. Vermöge seines Ketoncharakters liefert das Muskon mit Hydroxylamin und Semicarbazid Verbindungen (H. Walbaum).

Der künstliche Moschus (s. S. 1042) hat mit dem Muskon chemisch keinerlei Beziehung.

Ambra. Ambra ist eine von dem Potwal: *Physeter macrocephalus* ausgeschiedene Substanz von wachsartiger Konsistenz, welche sich in kleineren

oder größeren Klumpen, auf dem Meere schwimmend zwischen den Wendekreisen, bisweilen auch am Strande und im Darm getöteter Wale findet. Ambra soll zum größten Teil aus einer cholesterinartigen Verbindung, dem Ambrain (s. S. 741) bestehen. Ambra dient zur Herstellung von Parfüms.

Zibeth. Der Zibeth ist ein salbenartiges Drüsensekret der Zibethkatze. Die Hauptmenge des Zibeths bildet eine fettähnliche Masse, die sich leicht in Äther, Benzol und Chloroform (bis auf 3,6 bis 5,6 Proz. des Handelsprodukts), weniger leicht in Methyl- und Äthylalkohol löst. Durch Verseifung dieser Masse erhielten Hébert und Parry Fettsäuren, die bei 39° schmolzen (51 bis 70 Proz. des Zibeths).

Schimmel & Co. isolierten aus Zibeth 0,1 Proz. Skatol (s. S. 1231), sowie einen moschusartig riechenden, nicht näher bekannten Stoff. Zibeth dient für Parfümeriezwecke. Die Handelsware ist häufig mit Cocosfett, Butter, Schweinefett, Vaseline usw. verfälscht.

Castoreum. Das Bibergeil ist ein Sekret, welches sich in eigentümlichen, mit den Geschlechtsteilen in Verbindung stehenden Beuteln des Bibers: *Castor fiber*, findet. Der Inhalt dieser bei beiden Geschlechtern vorkommenden Beutel ist im frischen Zustande eine weiche, schmierige, im getrockneten (geräucherten) Zustande eine spröde, dunkelbraune Masse von eigenartigem Geruche. Über die Bestandteile des Castoreums ist wenig bekannt. Die Hauptmenge desselben löst sich in siedendem Alkohol. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das cholesterinartige Castorin in Nadeln oder Blättchen aus, während harzartige Bestandteile: Castoreum-Resinoid, in Lösung bleiben.

Nach Brandes liefert das Castoreum bis zu 2 Proz. eines mit den Wasserdämpfen flüchtigen Öls. Auch kleine Mengen von Benzoesäure sollen nach diesem Autor darin enthalten sein. Wöhler fand in dem Castoreum Phenol (vielleicht infolge des Räucherns), sowie Salicin. Außer beträchtlichen Mengen von Calciumcarbonat (bis zu 33 Proz.) soll in dem Castoreum auch etwas Fett, Cholesterin, Harnsäure und eine geringe Menge von Proteïn- und Gallenstoffen vorkommen.

V. Humussubstanzen.

Als Humus- oder Huminsubstanzen bezeichnet man einesteils die bei der Fäulnis und Verwesung vieler organischer Substanzen, besonders abgestorbener Pflanzen, entstehenden braunen oder schwarzen, wenig charakterisierten Produkte, die gemengt mit verwitterten oder angeschwemmten Gesteinsarten die pflanzentragende Schicht, die Humusschicht, der Erdoberfläche bilden, anderenteils auch alle braunen oder schwarzen, unkristallisierbaren und chemisch nicht weiter zu definierenden Produkte, welche bei den verschiedenartigsten chemischen Reaktionen, wie z. B. bei der Einwirkung von Säuren oder Ätzalkalien auf Kohlehydrate, Eiweißstoffe usw., entstehen. Die Humussubstanzen, deren Bildung wohl auf einen Oxydationsprozeß zurückzuführen ist, finden sich in großer Menge in der Ackererde, im Torf, in der Braunkohle, im Casseler Braun, im Dünger, im faulen Holz und anderen vermoderten Pflanzenteilen, in vielen Quellwässern und deren ockerartigen Absätzen usw. Da die Humussubstanzen meist den Charakter schwacher Säuren tragen, so können sie den erwähnten Substanzen durch verdünnte Ätzalkalilösung entzogen und zum Teil aus den hierbei resultierenden braunschwarzen Lösungen durch Zusatz von Säuren wieder abgeschieden werden.

Je nach dem Material, aus welchem die Humussubstanzen entstanden sind, zerfallen sie in stickstofffreie und in stickstoffhaltige. Von den beiden Arten von Humussubstanzen sind jedoch die Zusammensetzungen und die Eigenschaften nur in vereinzelten Fällen etwas näher festgestellt. Gewöhnlich genügen rein äußerliche Merkmale, wie Farbe, Löslichkeit, Unkristallisierbarkeit, kolloidale Beschaffenheit und Mangel an charakteristischen Eigenschaften, um einen Stoff als humusartig zu bezeichnen.

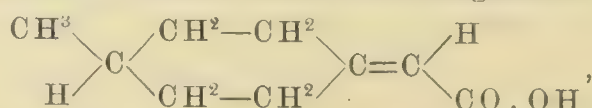
Nach A. Baumann ist die Zusammensetzung der natürlichen Humussäuren eine so wechselnde, daß es wohl keine bestimmte als „Humussäure" zu bezeichnende chemische Verbindung gibt. In den Humussubstanzen liegen Gemenge von kolloidalen Zersetzungsprodukten mit teilweise noch konservierten Pflanzenstoffen vor. Das gewöhnlich als „Humussäure" bezeichnete Produkt, welches durch Fällung alkalischer Auszüge humushaltigen Erdbodens usw. durch Mineralsäuren gewonnen wird, ist in dieser Form in dem Ausgangsmaterial nicht enthalten, sondern ein Kunstprodukt. Eine solche „Humussäure" wird am bequemsten erhalten, wenn man gepulvertes Casseler Braun zunächst mit Benzol und Alkohol von harz- und wachsartigen Stoffen befreit, dasselbe dann mit Wasser und Lithiumcarbonat mäßig erwärmt und die filtrierte Lösung schließlich durch verdünnte Salzsäure fällt. Die Mischung wird hierauf einmal aufgekocht und der voluminöse Niederschlag durch Dekantieren mit Wasser ausgewaschen, bis er anfängt sich mit brauner Farbe zu lösen. Durch nochmaliges Lösen mit Lithiumcarbonat und Wiederausfällen der Lösung mit Salzsäure kann der Niederschlag noch weiter gereinigt werden (Malkomesius, Albert).

Zu den Humussubstanzen zählen die braunschwarzen, von Mulder als Ulmin, Ulminsäure (zuerst als eine braune Ausschwitzung aus dem Stamme der Ulme beobachtet), Geïnsäure, Humin, Huminsäure, Humussäure bezeichneten wenig charakterisierten Stoffe, welche teils bei der Einwirkung von Säuren und Ätzalkalien auf die Kohlehydrate entstehen, teils fertig gebildet bereits in der Ackererde, dem Torf usw. enthalten sind. Es zählt dazu ferner die Quellsäure (Krensäure), eine hellgelbe, amorphe, in Wasser lösliche, sauer reagierende Substanz, welche sich in manchen Quellwässern und den daraus abgeschiedenen ockerartigen Massen findet, sowie die die Quellsäure häufig begleitende braune, amorphe, in Wasser schwer lösliche Quellsatzsäure (Apokrensäure). Zu den Humuskörpern gehört weiter das Sacculmin, die Sacculminsäure und die sacculminige Säure, welche neben Ameisensäure und Lävulinsäure bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Rohrzucker entstehen.

Die prozentische Zusammensetzung der verschiedenen Huminsubstanzen schwankt zwischen 62,3 und 66,5 Proz. Kohlenstoff und 3,7 bis 4,6 Proz. Wasserstoff; ein Teil derselben enthält auch Stickstoff in wechselnden Mengen (1 bis 2,3 Proz.).

Nachtrag.

Zu Seite 56. Van 't Hoff und Le Bel zeigten bereits, daß der Enantiomorphismus (s. S. 84), welcher bei optisch-aktiven Substanzen auftritt, in Beziehung gebracht werden kann mit dem Vorhandensein asymmetrischer Kohlenstoffatome im Molekül derselben. Die optische Aktivität ist jedoch nicht direkt abhängig von der Gegenwart eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome, vielmehr ist sie begründet im Enantiomorphismus der Molekularkonfiguration. Der Nachweis eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms im Molekül einer Verbindung ist nur eine bequeme Methode, um Enantiomorphismus im molekularen Bau derselben zu erkennen. Bisher wurde nur optische Aktivität bei solchen Verbindungen beobachtet, die ein asymmetrisches Kohlenstoffatom bzw. Stickstoff-, Schwefel-, Zinnatom (siehe S. 63), enthalten. In der jüngsten Zeit ist es jedoch Perkin, Pope und Wallach gelungen, die Methylhexylidenessigsäure:



die kein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, jedoch enantiomorphe Molekularkonfiguration besitzt, in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen. Die durch Synthese gewonnene inaktive (racemische) Säure schmilzt bei 66°, die beiden durch Überführung in das Brucinsalz gewonnenen optischen Komponenten derselben schmelzen dagegen bei 52,5 bis 53°.

Zu Seite 115. Petroleum. Wird amerikanisches Petroleum mit dem gleichen Volum Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 anhaltend geschüttelt, so färbt sich dasselbe nach Ch. Aragon schön violett und die untere Säureschicht gelb. Österreichisches, galizisches und russisches Petroleum färben sich hierbei intensiv gelb und die Säureschicht braun. Bei Gemischen von amerikanischem Petroleum mit letzteren Petroleumarten tritt zuerst eine schwache Violettfärbung auf, die jedoch nach 10 bis 25 Sekunden in Gelb übergeht.

Zu Seite 156. Acetylen. Aceton löst bei gewöhnlichem Druck das 24 fache seines Volums an Acetylen, bei 12 Atmosphären Druck etwa das 300 fache seines Volums. Als „gelöstes Acetylen" wird für Beleuchtungszwecke eine poröse, aus Kieselgur und Holzkohle bestehende, in Stahlflaschen eingepreßte Masse, welche mit Aceton imprägniert und mit Acetylen unter etwa 10 Atmosphären Druck gesättigt ist, empfohlen. Eine Flasche von 15 Liter Inhalt enthält 6,43 Liter Aceton und 1695 g Acetylen.

Zu Seite 207. Methylalkohol siedet im reinen Zustande bei 64,56° und besitzt bei 15° ein spez. Gew. von 0,796 47 (Wasser von 15° = 1), J. Gyr.

Zu Seite 210 u. 373. Aceton. Bei der Bestimmung des Acetons im Methylalkohol oder im Harndestillat ist es zweckmäßig, das Gemisch mit Normalkalilauge und

$^1/_{10}$-Normal-Jodlösung erst $^1/_4$ Stunde stehen zu lassen und erst dann zur Titration des Jodüberschusses mit verdünnter Salzsäure schwach anzusäuern (L. Krauß).

Als die Quelle der Bernsteinsäure, welche bei der alkoholischen Gärung gebildet wird, ist die Glutaminsäure zu betrachten, die von der lebenden Hefe in der Zellsubstanz produziert wird. Acetondauerhefe und Hefe, die mit Chloroformwasser abgetötet ist, erzeugen bei der alkoholischen Gärung keine Bernsteinsäure (F. Ehrlich). Zu Seite 212.

Der Kognak, *Spiritus e vino*, der *Pharm. germ. Ed. V* soll in seiner Beschaffenheit den Anforderungen des Weingesetzes vom 7. April 1909 entsprechen. Hiernach ist als Kognak nur der Trinkbranntwein zu bezeichnen, dessen Alkohol ausschließlich aus Wein gewonnen ist, und zwar aus Wein, welcher in seiner Beschaffenheit demselben Gesetz entspricht. Trinkbranntwein, der neben wirklichem Kognak noch Alkohol anderen Ursprungs enthält, darf als „Kognak-Verschnitt" bezeichnet werden, wenn mindestens $^1/_{10}$ des Alkohols aus Wein gewonnen ist. Kognak und Kognak-Verschnitt müssen mindestens 38 Vol.-Proz. Alkohol enthalten. Zu Seite 239.

Kognak, der in Flaschen gewerbsmäßig verkauft oder feilgehalten wird, ist nach dem Lande, in welchem er fertiggestellt ist, als Deutscher, Französischer Kognak usw. zu bezeichnen. Hat ein im Auslande hergestellter Kognak in Deutschland nur einen Zusatz von destilliertem Wasser erhalten, um den Alkoholgehalt auf die übliche Stärke von mindestens 38 Vol.-Proz. herabzusetzen, so ist er als „Französischer usw. Kognak, in Deutschland fertiggestellt" zu bezeichnen. Die Bezeichnung muß in schwarzer Farbe auf weißem Grunde deutlich und nicht verwischbar auf einem bandförmigen Streifen in lateinischer Schrift aufgedruckt und dieser an einer in die Augen fallenden Stelle auf der Flasche befestigt sein.

Das Weingesetz vom 7. April 1909 schreibt genau vor, was bei der Herstellung des Weines und bei dem Handel damit erlaubt ist. Was hierbei gesetzlich nicht ausdrücklich gestattet ist, ist als direkt verboten zu betrachten. Von den Grenzzahlen, welche die früheren Weingesetze für die Zusammensetzung des Weines festgelegt hatten, hat das neue Weingesetz Abstand genommen. Dagegen sucht dasselbe unlauteren Manipulationen zu begegnen durch eine räumliche, zeitliche und örtliche Begrenzung des Zuckerwasserzusatzes, durch Einführung einer schärferen Kellerkontrolle, durch eine Deklaration des Verschnittes und durch Verbot des bisherigen Kreszenzen- bzw. Etikettenschwindels. Zu Seite 244.

Da die *Pharm. germ. Ed. V* bezüglich der Beschaffenheit des Weines auf das Gesetz vom 7. April 1909 verweist, so mögen im nachstehenden die wichtigsten Paragraphen desselben erwähnt werden.

§ 1. Wein ist nur das durch alkoholische Gärung aus dem Safte der frischen Weintraube hergestellte Getränk. Eine Benutzung von Rosinen, Korinthen usw. ist somit verboten. Dagegen ist es nach § 2 gestattet, Wein durch Vermischen von Erzeugnissen verschiedener Herkunft oder Jahre herzustellen (Verschnitt). Dessertwein (Süd- und Süßwein) darf jedoch nicht zum Verschnitt einheimischer Weißweine verwendet werden, wohl aber Weinmost. Ein solcher Weinverschnitt aus Erzeugnissen verschiedener Herkunft darf aber nach einem der hierbei verwendeten Anteile allein nur dann benannt werden, wenn dieser Anteil in der Gesamtmenge überwiegt und infolgedessen die Art des vorliegenden Weines bestimmt. Die noch weitere Angabe einer Weinbergslage ist indessen nur dann zulässig, wenn der aus der betreffenden Lage stammende, die Hauptmenge bildende Anteil nicht

gezuckert ist, jedoch ist es auch in letzterem Falle nicht erlaubt, den Namen eines bestimmten Weinbergbesitzers zuzufügen (§ 7).

§ 3 enthält bezüglich des Zuckerzusatzes zum Most usw. wichtige und einschneidende Bestimmungen. Hiernach kann Zucker, auch in reinem Wasser gelöst, dem aus inländischen Trauben gewonnenen Most oder Wein, bei Herstellung von Rotwein auch der vollen Traubenmaische, zugesetzt werden, um einem natürlichen Mangel an Zucker bzw. Alkohol, oder einem Übermaß von Säure insoweit abzuhelfen, als es der Beschaffenheit des aus Trauben gleicher Art und Herkunft in guten Jahrgängen ohne Zusatz gewonnenen Erzeugnisses entspricht. Der Zusatz an Zuckerwasser darf jedoch nicht mehr als $^1/_5$ des gesamten naturellen Produktes betragen. Ferner darf die Zuckerung in dem angegebenen Umfange nur in der Zeit vom Beginn der Weinlese bis zum 31. Dezember desselben Jahres vorgenommen werden. Bei ungezuckerten Weinen (Naturweinen) früherer Jahrgänge kann die Zuckerung in den gesetzlichen Grenzen in der Zeit vom 1. Oktober bis 31. Dezember nachgeholt werden.

Die Zuckerung selbst darf nur innerhalb der am Weinbau direkt beteiligten Gebiete des Deutschen Reiches vorgenommen werden, und zwar ist die Absicht, eine Verzuckerung auszuführen, der zuständigen Behörde anzuzeigen. Ferner soll zur Weinbereitung nur technisch reiner, nicht färbender Rüben-, Rohr-, Invert- oder Stärkezucker verwendet werden.

Außer der nach § 3 gestatteten Zuckerung ist für die weitere Kellerbehandlung auch nach § 4 gestattet: die Verwendung von frischer, gesunder, flüssiger Weinhefe oder Reinhefe; die Entsäuerung mittels reinen, gefällten Calciumcarbonats; das Schwefeln und die Verwendung reiner Kohlensäure, sofern hierbei nur kleine Mengen von SO^2 bzw. CO^2 in den Wein gelangen; die Klärung (Schönung) durch in Wein gelöster Hausenblase oder Gelatine, durch Tannin, Eiweiß, Caseïn, Milch, Talk und mechanisch wirkende Filterdichtungsstoffe (Asbest, Cellulose); die Verwendung ausgewaschener Holzkohle und gereinigter Tierkohle; das Behandeln der Korkstopfen und der Aufbewahrungsgefäße mit Alkohol von 90 Proz., der aus Wein gewonnen ist, wobei jedoch der Alkohol nach der Anwendung tunlichst wieder zu entfernen ist.

§ 5 schützt den „Naturwein“ gegen die Konkurrenz des „gezuckerten Weins“, indem es verboten ist, letzteren unter einer Bezeichnung feilzuhalten oder zu verkaufen, die auf Naturreinheit des Weins oder auf besondere Sorgfalt bei der Gewinnung der Trauben hindeuten könnte (z. B. „echt“, „garantiert rein“, „Original“, „Kreszenz N. N.“, „Auslese“, „Ausbruch“ usw.). Ferner ist derjenige, welcher Wein gewerbsmäßig in den Verkehr bringt, bei der Übergabe auf Verlangen verpflichtet dem Abnehmer mitzuteilen, ob der Wein gezuckert ist.

§ 6 und 7 (s. oben) richten sich gegen den früheren Etikettenschwindel, indem geographische Bezeichnungen nur zur Kennzeichnung der Herkunft verwendet werden dürfen; es muß also jeder in den gewerbsmäßigen Verkehr gebrachte Wein auch wirklich aus dem Weingebiet stammen, welchem seine geographische Bezeichnung entnommen ist. Ein als „Rüdesheimer“ bezeichneter Wein muß mithin auch in Rüdesheim gewachsen sein. Es ist dabei jedoch erlaubt, die Namen einzelner Gemarkungen oder Weinbergslagen, die mehr als einer Gemarkung angehören, als „Gattungsnamen“ zu benutzen, um auch gleichartige und gleichwertige Erzeugnisse benachbarter oder nahegelegener Gemarkungen oder Lagen damit zu bezeichnen.

Über die Bezeichnung der „Verschnittweine“ s. oben. Gemische aus Weiß- und Rotwein dürfen als Rotwein nur unter einer die Mischung kennzeichnenden Bezeichnung feilgehalten oder verkauft werden (§ 8).

§ 9. Es ist verboten, Wein nachzumachen. Verboten ist ferner die Herstellung von dem Wein ähnlichen Getränken aus Frucht- und Pflanzensäften, sowie aus Malzauszügen (§ 10). Letztere Getränke dürfen im Verkehr als Wein nur mit solchen Wortverbindungen bezeichnet werden, daß die Stoffe, aus welchen sie hergestellt sind, direkt gekennzeichnet sind.

Die Annahme der Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung ist nicht mehr genügend begründet. Dagegen ist die intermediäre Bildung des direkt gärungsfähigen Dioxyacetons: $CH^2.OH—CO—CH^2.OH$ (s. S. 300 und 960), sehr wahrscheinlich (E. Buchner, J. Meisenheimer) Zu Seite 278.



$$CH^2.OH—CO.CH^2—OH = CH^3—CH^2.OH + CO^2.$$

Zum Nachweis der Pentosen neben Methylpentosen destilliert man das betreffende Material mit Salzsäure von 12,5 Proz. und schichtet das Destillat auf eine Lösung von Anilin in Essigsäure. Das aus den Pentosen abgespaltene Furfurol liefert eine intensiv rot gefärbte Zone, während das von den Methylpentosen gelieferte Methyl-Furfurol nur eine gelbe Zone hervorruft. Zu Seite 309.

Zum Nachweis der Methylpentosen, auch neben Pentosen, erwärmt man dieselben mit 10 ccm konzentrierter Salzsäure und 1 bis 2 ccm Aceton 10 Minuten lang im siedenden Wasserbade. Die Flüssigkeit nimmt dann bei Gegenwart von Methylpentosen eine himbeerrote Farbe an und zeigt im Spektroskop einen scharfen Absorptionsstreifen im Gelb, welcher die Linie *D* bedeckt und sich noch etwas nach rechts und links davon erstreckt. Pentosen liefern unter diesen Bedingungen braune Flüssigkeiten ohne Absorptionsstreifen (L. Rosenthaler).

Wird ein Gemisch aus 1,44 ccm CO^2 und 2,19 ccm H 26 Stunden lang der Einwirkung ultravioletter Strahlen, erzeugt durch eine Heraeussche Quecksilberlampe, ausgesetzt, so werden kleine Mengen von CO, H^2O und Formaldehyd gebildet (Berthelot, Gaudechon). Zu Seite 338.

Findet die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf CO^2 und H, welcher sich im *status nascendi* befindet, 48 Stunden lang statt, so findet ebenfalls die Bildung von Formaldehyd, jedoch zugleich auch eine Kondensation desselben zu nicht gärungsfähigem Zucker bzw. Zuckerarten statt (Stoklasa, Zdobnicky).

Die maßanalytische Bestimmung des Formaldehyds der *Pharm. germ. Ed. V* beruht auf der Einwirkung auf Natriumsulfitlösung im Sinne folgender Gleichung (Lemme): Zu Seite 342.



$$\underset{(30)}{H.CH:O} + Na^2SO^3 + H^2O = CH^2(OH)SO^3Na + \underset{(40)}{NaOH.}$$

Das hierbei frei gemachte NaOH gelangt alsdann zur Titration mit Normalsalzsäure (Phenolphtaleïn als Indikator; 1 ccm Normalsalzsäure = 0,04 g NaOH = 0,03 g H.CH:O). Da die Natriumsulfitlösung an sich schwach alkalisch reagiert, so ist hierfür eine entsprechende Korrektur für die verbrauchten Cubikcentimeter Normalsalzsäure in Abzug zu bringen. Die *Pharm. germ. Ed. V* berücksichtigt jedoch nur die Alkalität der überschüssigen Natriumsulfitlösung (bei einem Gehalt von 35 Proz. H.CH:O 12 ccm), da der Formaldehyd an sich gewöhnlich schwach sauer reagiert.

3 ccm Formaldehydlösung zu 50 ccm einer frisch bereiteten Natriumsulfitlösung, die in 100 ccm 25 g $Na^2SO^3 + 7H^2O$ enthält, zugefügt, sollen nach Abzug der Menge Normalsalzsäure, die ein Gemisch aus 12 ccm derselben Natriumsulfitlösung und 80 ccm Wasser zur Neutralisation erfordert (Phenolphtaleïn als Indikator), noch mindestens 37,8 ccm $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zur Sättigung gebrauchen (Phenolphtaleïn als Indikator).

Für pharmazeutische Zwecke ist die Bestimmung des Formaldehyds nach Romijn mehr zu empfehlen als die obige.

Zu Seite 523 u. 572. Über die Bestimmung der Bernsteinsäure und der Äpfelsäure im Wein s. auch C. von der Heide und H. Steiner, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel 1909, I, S. 291 u. 307.

Zu Seite 545. Milchsäure zerfällt in wässeriger Lösung unter dem Einfluß des Sonnenlichtes in CO^2, Acetaldehyd und Brenztraubensäure (D. Ganassini).

Die Milchsäure, welche früher als Zwischenprodukt bei der alkoholischen Gärung angesehen wurde (s. S. 278), ist durch lebende Hefe nicht vergärbar (E. Buchner, J. Meisenheimer).

Zu Seite 612. Citronensäure wird durch Einwirkung von Citromycesarten auf Traubenzuckerlösung besonders reichlich in einer Lösung von 5 Proz. gebildet (24 Proz. innerhalb 9 Wochen). Unter Anwendung von Maltoselösung von 5 Proz. resultieren innerhalb von 5 Wochen sogar 44,3 bis 56,6 Proz. Citronensäure, während Glycerinlösung von 5 Proz. innerhalb 9 Wochen nur 24,1 bis 29,1 Proz. Citronensäure liefert (R. O. Herzog, A. Polozky).

Zu Seite 673. Coniferenwachs. Bougault und Bourdier isolierten aus den Blättern von *Juniperus sabina*, *J. communis*, *Picea excelsa*, *Thuja occidentalis* und anderer Coniferen durch Auskochen mit Alkohol von 90 Proz. Stoffe, welche in dem Aussehen an gewisse Pflanzenwachse erinnerten. Diese Stoffe bestehen aus Gemischen von inneren Anhydriden kohlenstoffreicher Oxyfettsäuren. Durch Verseifung wurde aus allen diesen Stoffen Oxypalmitinsäure: $C^{16}H^{32}O^3$, Juniperinsäure, vom Schmelzp. 95° isoliert. Das Wachs von *Juniperus sabina* lieferte eine Oxylaurinsäure: $C^{12}H^{24}O^3$, Sabininsäure, vom Schmelzp. 84°.

Zu Seite 705. Lecithine. Das Lecithin des Eies und der Muskeln scheint als Säurerest auch Linolsäure und Linolensäure zu enthalten (Henriques, Hansen, Cousin, Erlandsen). Das Cuorin, ein Lecithin des Ochsenherzens, soll zwei Phosphorsäurereste, die jedenfalls zum Teil an Glycerin gebunden sind, drei Reste wasserstoffarmer Säuren (Linol-, Linolensäure?), sowie einen basischen, nicht mit dem Cholin identischen Rest enthalten (Erlandsen).

Zu Seite 726. Die in dem Leinöl als Glycerid enthaltene Linolensäure: $C^{18}H^{30}O^2$, liefert ein bei 179° schmelzendes Hexabromid: $C^{18}H^{30}Br^6O^2$. Wird letzteres durch Kochen mit Alkohol und granuliertem Zink reduziert, so entstehen zwei isomere Säuren der Formel $C^{18}H^{30}O^2$, von denen die α-Linolensäure ein Hexabromid: $C^{18}H^{30}Br^6O^2$, vom Schmelzp. 179°, die β-Linolensäure ein flüssiges Tetrabromid: $C^{18}H^{30}Br^4O^2$, liefert.

α- und β-Linolensäure liefern, gelöst in Chloroform, bei der Einwirkung von Ozon Ozonide, welche sich durch verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeit gegen Wasser unterscheiden, jedoch drei gleiche Spaltungsprodukte: Propionsäurealdehyd: $C^2H^5—CH:O$, Malonsäurealdehyd: $CH^2(CH:O)^2$, und Azelainsäurehalbaldehyd: $C^7H^{14}(CH:O)CO.OH$, liefern. Das Ozonid der α-Linolensäure ist leichter zersetzbar als das der damit stereoisomeren β-Linolensäure (E. Erdmann, F. Bedford, F. Raspe).

Nach A. Rollett liegt zur Annahme einer Isolinolensäure (Hazura) oder obiger β-Linolensäure im Leinöl oder in dem durch Reduktion des Linolensäurehexabromids erhaltenen Produkt kein ausreichender Grund vor.

Zu Seite 731. Ricinusölsäure (100 g) wird durch 24 stündige Einwirkung von 100 g Jod, 10 g Phosphor und 15 g starker Jodwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur, darauf folgendes Erwärmen und erneutes Behandeln mit derselben Menge Jodphosphor in ölige Dijodstearinsäure: $C^{18}H^{34}J^2O^2$, ver-

wandelt. Durch Reduktion mit Essigsäure und Zinkstaub geht die Dijodstearinsäure in Stearinsäure, durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge in eine dickflüssige Säure $C^{18}H^{32}O^{2}$ über (Chonowski).

Der bei 48° schmelzenden Eleostearinsäure kommt die Formel $C^{18}H^{32}O^{2}$ zu. Bei vorsichtiger Oxydation mit $KMnO^{4}$ liefert dieselbe Normalvaleriansäure und Azelainsäure. Das Ozonid derselben wird durch Wasser gespalten in Normalvaleriansäurealdehyd, Normalvaleriansäure, Azelainsäurehalbaldehyd und Azelainsäure (Majima). Zu Seite 732.

Das Phytosterin des Rüböles und des Kakaofettes besteht aus einem Gemisch von Sitosterin und Stigmasterin (Windaus, Welsch). Zu Seite 740.

Anthesterin aus den Blütenköpfchen von *Anthemis nobilis* tritt in mehreren Modifikationen auf. α-Anthesterin schmilzt bei 221 bis 223°; β-Anthesterin schmilzt zunächst bei 160 bis 164°, erstarrt dann wieder, um dann bei 190 bis 195° von neuem zu schmelzen. α- und β-Anthesterin gehen nach Verlauf von mehreren Jahren in das bei 150 bis 160° schmelzende δ-Anthesterin über (M. T. Klobb). Zu Seite 740.

Faradiol: $C^{30}H^{48}(OH)^{2}$, ist ein zweiatomiges Phytosterin, welches mit 1 Mol. $C^{2}H^{5}.OH$ aus Alkohol in orthorhombischen Prismen, die bei 209 bis 211° schmelzen, kristallisiert. Rechtsdrehend. Dasselbe findet sich neben dem Kohlenwasserstoff $C^{56}H^{72}$ und Phytosterinon: $C^{28}H^{48}O + H^{2}O$, bei 127 bis 128° schmelzend, in den Blüten von *Tussilago farfara* (M. T. Klobb).

Anthesterol: $C^{31}H^{51}.OH + 3\,H^{2}O$, wird neben einem Kohlenwasserstoff: $C^{30}H^{62}$, den Blütenköpfchen von *Anthemis nobilis* durch Petroleumäther entzogen. Das Anthesterol schmilzt bei 195°. Rechtsdrehend. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird es in drei isomere Anthesterole verwandelt (M. T. Klobb). Zu Seite 741.

Acroleïn wird leicht erhalten durch Destillation eines Gemisches aus 19 Tln. Glycerin vom spez. Gew. 1,23 und 1 Tl. Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7 (G. F. Bergh). Zu Seite 748.

Cyanursäure wird leicht erhalten, wenn 10 g Harnstoff mit 20 g wasserfreien Chlorzinks im Ölbade auf 220° erhitzt wird. Die erkaltete Schmelze liefert dann auf Zusatz von Salzsäure ein Kristallmehl, welches nur aus heißem Wasser umzukristallisieren ist (R. v. Walther). Zu Seite 827.

Rhodanverbindungen finden sich nach Toth im Tabakrauch. Zu Seite 830.

Senföl. Die *Pharm. germ. Ed. V* läßt synthetisches Senföl arzneilich verwenden. Zu Seite 842.

Harnstoff findet sich auch in *Tricholoma Georgii* und *Psalliota campestris.* Die Champignons, sowie *Lactarius piperatus* und andere höhere Pilze enthalten keinen Harnstoff (Goris, Mascré). Zu Seite 847.

Kreatin findet sich im Harn der Vögel (Gans, Ente, Huhn) und ersetzt hier das Kreatinin des Säugetierharnes (D. N. Paton). Zu Seite 855.

Dem Vernin kommt die Formel $C^{10}H^{13}N^{5}O^{5} + 2\,H^{2}O$ zu. Dasselbe ist ein Pentosid des Guanins, da es beim Kochen mit Schwefelsäure von 1 Proz. in eine linksdrehende Pentose und Guanin gespalten wird. Es löst sich bei 17° in etwa 1320 Tln. Wasser. Die Lösung in $^{1}/_{10}$-Normalnatronlauge ist linksdrehend. Beim Erwärmen mit Phloroglucin und Salzsäure liefert das Vernin eine kirschrote Lösung (E. Schulze). Zu Seite 860.

Allantoin findet sich auch in den Samen von *Datura Metel* (de Plato). Zu Seite 868.

Zu Seite 874. Adenin ist von G. Totani in den Bambusschößlingen aufgefunden worden. Durch das Extrakt der Niere, der Leber, der Muskeln, der Lunge, der Milz und des Darmes neugeborener Kinder wird das Guanin in Xanthin, das Adenin durch das Extrakt der Niere und der Muskeln in Hypoxanthin verwandelt (A. Schittenhelm).

Zu Seite 921. Lösliche Stärke wird nach Wolff und Fernbach erhalten, indem man Stärke $^1/_2$ Stunde lang mit kalter Salzsäure von 0,1 Proz. behandelt, dieselbe hierauf sorgfältig auswäscht, dann bei 30° trocknet und schließlich $1^1/_2$ Stunden lang auf 100 bis 110° erhitzt.

Zu Seite 965. β-Glucose scheidet sich gebunden an Pyridin (Kristallpyridin) beim Erkalten einer heiß bereiteten Lösung von Traubenzucker in Pyridin aus (R. Behrend).

Zu Seite 991. Honig. Honig, welcher stark erhitzt ist, enthält keine wirksamen diastatischen Fermente mehr und zeigt ein geringeres Aroma, als der ohne Anwendung von Wärme gewonnene. Zum Nachweis des Vorhandenseins jener diastatischen Fermente werden 5 ccm einer frisch bereiteten wässerigen Honiglösung von 20 Proz. mit 1 ccm einer 1 proz. Lösung von löslicher Stärke versetzt und das Gemisch 1 Stunde lang auf 40° erwärmt. Fügt man alsdann nach dem Erkalten einige Tropfen $^1/_{10}$-Normaljodlösung zu, so liefert normaler, nicht oder doch nur schwach erhitzter Honig nur eine gelbe bis gelbgrüne oder hellbraune Färbung, wogegen stark erhitzter Honig infolge von noch vorhandener unveränderter Stärke eine Blaufärbung gibt.

Zu Seite 1016. Isomaltol: $C^6H^6O^3$, wird nach A. Backe neben Maltol gebildet. 1 kg Zwiebackpulver liefert bei der Destillation 0,17 g Isomaltol. Maltol und Isomaltol lassen sich leicht durch Sublimation trennen, da letzteres bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Das Isomaltol bildet farblose, bei 98° schmelzende, sauer reagierende Kristalle, die leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und heißem Wasser, weniger löslich in kaltem Wasser sind. Das Isomaltol reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und liefert mit Jod und Kalilauge Jodoform. Mit Kupfersulfat liefert das Isomaltol die grün gefärbte, in Wasser schwer lösliche Verbindung $(C^5H^5O^3)^2Cu + H^2O$.

Zu Seite 1016. Stachyose hat die Formel $C^{24}H^{42}O^{21} + 4H^2O$ und ist identisch mit Manneotetrose. Dieselbe findet sich auch in den unterirdischen Teilen von *Lamium album*, *Stachys lunata*, *St. sylvatica*, *St. recta*, *Origanum vulgare*, *Mentha sylvestris*, *Ballota foetida*, *Salvia pratensis* und anderen Labiaten (Piault). Auch im weißen Jasmin kommt dieselbe vor.

Zu Seite 1016. Verbascose scheint eine mit der Stachyose isomere Zuckerart zu sein. Dieselbe findet sich, neben einem Glykosid, besonders in der einjährigen Wurzel von *Verbascum Thapcus*. Dieselbe bildet feine, schwach süß schmeckende, zu kleinen Kugeln vereinigte Nadeln, die bei 213° schmelzen. Rechtsdrehend: $[\alpha]_D = + 169° 9'$. Die Verbascose reduziert Fehlingsche Kupferlösung in der Siedehitze nicht. Bei der Hydrolyse geht sie in Traubenzucker, Fruchtzucker und Galactose über (Bourquelot, Briedel).

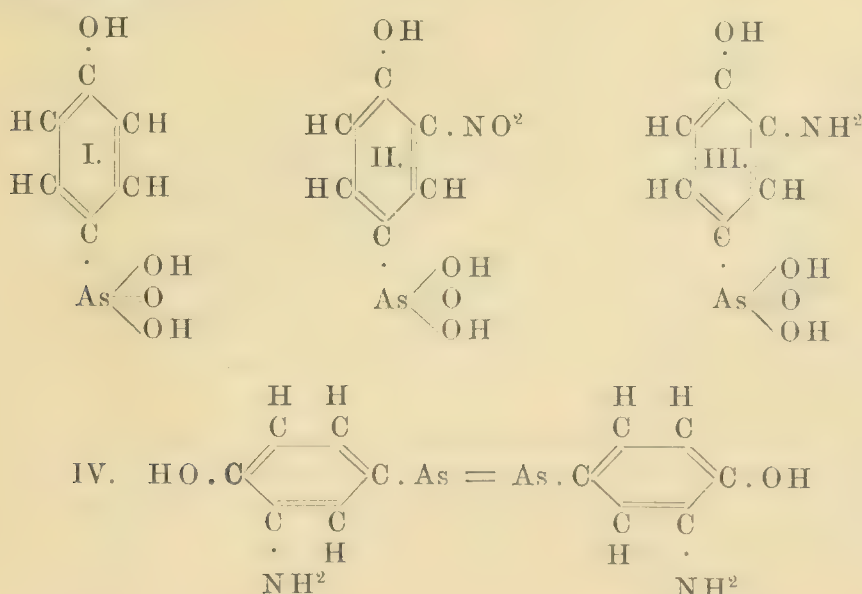
Zu Seite 1018. Inaktive Sorbose wird gebildet, wenn eine Lösung von 12 g kristallisierter Oxalsäure in 200 ccm Formaldehydlösung von 40 Proz. in einem zugeschmolzenen Glasrohre längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt wird. Farblose, bei 98° schmelzende Kristalle, welche in der Wärme Fehlingsche Kupferlösung und ammoniakalische Silberlösung reduzieren (G. Inghilleri).

Zu Seite 1048. Zur Bestimmung des Arsens im Atoxyl und Arsacetin bringe man etwa 0,2 g (genau gewogen) in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt, füge 10 ccm reine Schwefelsäure zu und erwärme das Gemisch im Wasserbade

auf etwa 70°. Hierauf nehme man den Kolben vom Wasserbade ab und füge unter Umschwenken in kleinen Anteilen 1 g Kaliumpermanganat zu, nach jedem Zusatz die lebhafte Gasentwickelung abwartend. Alsdann setzt man tropfenweise Wasserstoffsuperoxydlösung von 3 Proz. (5 bis 10 ccm) zu, bis die Braunfärbung vollständig verschwunden ist, verdünnt die wasserhelle Flüssigkeit hierauf mit 20 ccm Wasser und kocht, zur Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds, 10 bis 15 Minuten lang. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm Wasser und 2 g Jodkalium zu, läßt das Gemisch eine Stunde lang verschlossen stehen und titriert das durch die Einwirkung der gebildeten Arsensäure ausgeschiedene Jod (s. I. anorg. Tl., S. 1185) mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfatlösung (ohne Stärkelösung) bis zur Entfärbung (E. Rupp, F. Lehmann). 1 ccm $^1/_{10}$ - Natriumthiosulfatlösung = 0,0127 g J = 0,00375 g As = 0,01555 g Atoxyl: $C^6H^4(NH^2)AsO^3HNa + 4H^2O$, = 0,01765 g Arsacetin: $C^6H^4(NH.C^2H^3O)AsO^3HNa + 4H^2O$.

Als Neralteïn oder Nevralteïn wird das Natriumsalz der Para-Phenetidinsulfosäure: $C^6H^3(O.C^2H^5)(NH^2)SO^3Na$, bezeichnet. Dasselbe bildet weiße, glänzende, süß schmeckende Kristalle, die sich in Wasser von 15° 1 : 10, von 100° 1 : 1 lösen. Als Antipyreticum empfohlen. Zu Seite 1053.

Salvarsan: $C^{12}H^{12}N^2O^2As^2, 2HCl + 2H^2O$, Ehrlich-Hata 606, Diamido-Dioxyarsenobenzolhydrochlorid. Ebenso wie das Phenol durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Para-Phenolsulfosäure: $C^6H^4(OH).SO^3H$, übergeht, wird dasselbe unter den gleichen Versuchsbedingungen durch Arsensäure in Para-Phenolarsinsäure (I): $C^6H^4(OH).AsO(OH)^2$, verwandelt. Letztere Verbindung kann durch vereinte Einwirkung von Schwefelsäure und Salpetersäure bei 0° in Nitro-Phenolarsinsäure (II): $C^6H^3(OH)(NO^2).AsO(OH)^2$ übergeführt und diese durch Eingießen des Reaktionsprodukts in Wasser abgeschiedene Nitroverbindung hierauf durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung oder durch Natrium in methylalkoholischer Lösung in die in Wasser schwer lösliche Amido-Phenolarsinsäure (III): $C^6H^3(OH)(NH^2).AsO(OH)^2$, verwandelt werden. Wird die Amido-Phenolarsinsäure alsdann von neuem mit Natriumhydrosulfit behandelt oder die Nitro-Phenolarsinsäure von vornherein mit einer größeren Menge von Natriumhydrosulfit reduziert, so resultiert schließlich das Diamido-Dioxyarsenobenzol (IV). Letzteres bildet ein hellgelbes, kristallinisches, leicht veränderliches Pulver, welches in verdünnter Salzsäure und in Natronlauge löslich ist: Zu Seite 1087.



Das Salvarsan, Diamido-Dioxyarsenobenzolhydrochlorid, ist ein hellgelbes, kristallinisches Pulver, welches sich in Wasser allmählich mit saurer Reaktion löst. In Methylalkohol und Glycerin ist das Salvarsan leicht löslich, etwas schwerer löslich in Äthylalkohol (1 : 12), unlöslich dagegen in Äther. Sein Arsengehalt beträgt 31,6 Proz. Das Salvarsan gelangt durch die Höchster Farbwerke in Ampullen, die mit einem indifferenten Gase gefüllt sind, in Mengen von je 0,6 g in den Handel.

Schwefelwasserstoff scheidet aus der mit Salzsäure angesäuerten Salvarsanlösung kein Schwefelarsen ab, auch liefert Bettendorfsches Reagens nur einen gelben, amorphen Niederschlag, jedoch keine Abscheidung von braunschwarzem Arsen. Wird das Salvarsan mit Salzsäure und etwas Kaliumchlorat erwärmt, bis die Lösung wasserhell geworden ist, so liefert dieselbe mit H^2S und mit Bettendorfschem Reagens Arsenreaktionen. Nach dem Verfahren von Marsh, von Gutzeit, von Schneider und Fyfe, von Reinsch und durch die biologische Probe (s. I. anorgan. Tl., S. 396 u. f.) kann das Arsen in dem Salvarsan direkt nachgewiesen werden.

Eisenchlorid ruft in Salvarsanlösung eine Verfärbung von Grün in Rot noch in einer Verdünnung von 1 : 15 000 hervor (G. O. Gaebel). Goldchloridlösung bewirkt sofort eine intensiv rote Färbung. Wird eine Lösung von 0,1 g Salvarsan in 1 ccm Methylalkohol mit 1 ccm Wasser und 5 ccm $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung versetzt, so entsteht eine tiefrot gefärbte, klare Flüssigkeit, aus der sich auf Zusatz von 5 ccm Salpetersäure von 25 Proz. ein bräunlich-gelber Niederschlag ausscheidet. Durch Jodlösung wird Salvarsan in Amido-Phenolarsinsäure verwandelt. Da hierbei auf 1 Mol. Salvarsan 8 Atome Jod verbraucht werden, so kann dieses Verhalten zur maßanalytischen Bestimmung desselben dienen (s. G. O. Gaebel, Archiv der Pharmacie 1911).

Mit α-Naphtylamin liefert das Salvarsan die Diazoreaktion, nicht dagegen mit β-Naphtylamin: Unterschied vom Atoxyl und Arsacetin (siehe S. 1048). Zur Ausführung dieser Reaktion kühlt man die mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuerte Salvarsanlösung möglichst auf 0^0 ab, fügt Natriumnitritlösung von 0,5 Proz. im geringen Überschuß zu und entfernt dann die salpetrige Säure durch Zusatz von kleinen Mengen von Harnstoff (bis Jodkalium-Stärkepapier durch einen herausgenommenen Tropfen nicht mehr gebläut wird). Hierauf setzt man eine gesättigte, mit Salzsäure angesäuerte α-Naphtylaminlösung zu, wodurch eine schön rubin- bis violettrote Färbung auftritt, die bei längerem Stehen immer intensiver wird. Durch Erwärmen wird die Farbstoffbildung sehr beschleunigt. Bei einer Verdünnung von 1 : 15 000 tritt die Rotfärbung in der Kälte erst nach einigen Stunden ein. Diese Reaktion weist jedoch zunächst nur auf die Gegenwart einer aromatischen Amidoverbindung hin, sie ist für Salvarsan erst dann beweisend, wenn noch die gleichzeitige Anwesenheit von Arsen in der Lösung oder besser in dem gebildeten Farbstoff konstatiert wird. Zu diesem Zwecke sättigt man die rotgefärbte Flüssigkeit, wenn die Färbung derselben durch gelindes Erwärmen nicht mehr an Intensität zunimmt, mit Chlornatrium, filtriert nach einigen Stunden den Farbstoff ab, wäscht ihn mit gesättigter Chlornatriumlösung aus, löst ihn in heißer verdünnter Salzsäure und prüft diese Lösung nach Reinsch oder Gutzeit auf Arsen (G. O. Gaebel).

Soweit bisher Angaben über das Schicksal des Salvarsans im menschlichen Organismus vorliegen, erfolgt eine Ausscheidung von Arsen durch den Harn schon kurze Zeit nach der Anwendung; dieselbe ist jedoch erst nach Verlauf von Wochen beendet. Auch in letzterem Stadium bleiben aber immer noch erhebliche Mengen von Arsen längere Zeit in der Leber, der

Niere und der Milz, sowie bei intramuskulärer Injektion auch im injizierten Muskel abgelagert. Dieses Verhalten des Salvarsans ist naturgemäß für den forensischen Nachweis des Arsens im allgemeinen von hoher Bedeutung. Der Nachweis des Arsens in jenen Organen kann nach den üblichen forensischen Methoden geführt werden (s. I. anorg. Tl., S. 396 u. f.).

Paeonol findet sich in der Wurzel von *Paeonia arborea* und *Paeonia* Zu Seite
officinalis in Gestalt eines Glykosides vor, welches durch ein in jenen 1142.
Wurzeln enthaltenes Enzym in Traubenzucker und Paeonol gespalten wird (G. Péron).

Propaesin ist Para-Amidobenzoesäurepropyläther: $C^6H^4(NH^2)CO$ Zu Seite
$.OC^3H^7$. Weiße, bei 73 bis 74° schmelzende Kristalle. Anaestheticum. 1149.

Salicylsäure wird aus Benzoesäure durch längere Einwirkung des Zu Seite
Sonnenlichts gebildet, wenn die wässerige Lösung derselben (1:250) mit Ferri- 1168.
sulfatlösung versetzt ist (C. Neuberg).

Salicylosalicylsäure: $HO.C^6H^4—CO.O.C^6H^4—CO.OH$, Diplosal, Zu Seite
entsteht durch Kondensation von 2 Mol. Salicylsäure unter Mitwirkung von 1171.
PCl^3. Die Salicylosalicylsäure kristallisiert aus siedendem Benzol, in welchem sie 1:6,5 löslich ist, in derben, farblosen Kristallen, die bei 147 bis 148° schmelzen. In Wasser ist dieselbe fast unlöslich, auch von Alkohol und von Äther wird sie in der Kälte wenig gelöst. Als Ersatz der Salicylsäure arzneilich empfohlen (Boehringer u. Söhne).

Tyrosol: $C^6H^4\begin{matrix}OH\\CH^2.CH^2.OH\end{matrix}$ (1,4) Para-Oxyphenyläthylalkohol, Zu Seite 1190.
entsteht als normales Eiweißstoffwechselprodukt der Hefe in geringer Menge bei der alkoholischen Gärung. In größerer Menge wird Tyrosol gebildet, wenn Tyrosin mit viel Hefe, bei Gegenwart von Zucker, vergoren wird. Als Zwischenprodukt entstehen hierbei anscheinend Para-Oxyphenylmilchsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CH(OH).CO.OH$, und Para-Oxyphenylessigsäure: $C^6H^4(OH)CH^2.CO.OH$.

Das Tyrosol bildet farblose, glänzende, bei 93° schmelzende Nadeln, die leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther sind. Eisenchlorid färbt die wässerige Tyrosollösung indigblau. Das Tyrosoldibenzoat kristallisiert in feinen, weißen, bei 111° schmelzenden Nadeln, die unlöslich in Wasser sind (F. Ehrlich).

Indican findet sich auch in den Champignons (Loewy). Zu Seite 1219.

Indol findet sich auch im Steinkohlenteer (R. Weißgerber). Zu Seite 1229.

Skatol. Zum Nachweis von Skatol versetze man 3 ccm der wässerigen Zu Seite
Lösung mit 3 Tropfen Methylalkohol und unterschichte die Mischung mit 1231.
einem gleichen Volum reiner Schwefelsäure: violettrote Zone. Wird nach einigen Minuten die Flüssigkeit gemischt, so nimmt sie ebenfalls violettrote Färbung an. Letztere Färbung soll noch in einer Verdünnung von 1:5000000 eintreten. Indol und Tryptophan liefern die Reaktion nicht (T. Sasaki).

α-Methylanthracen schmilzt bei 85 bis 86°, das daraus durch Oxy- Zu Seite
dation mit Chromsäure gebildete α-Methylanthrachinon bei 170 bis 171°, 1252.
die aus letzterem durch weitere Oxydation gebildete α-Anthrachinoncarbonsäure: $C^{14}H^7\{O^2.CO.OH$, bei 293 bis 294° (O. Fischer). β-Methylanthracen schmilzt bei 204°. Von demselben leiten sich ab das Chrysarobin, die Chrysophansäure, das Rheïn, das Frangula-Emodin, das Aloe-Emodin und das Barbaloin.

Zu Seite 1253. Chrysophansäure enthält als Begleitsubstanz häufig den Methyläther des Frangula-Emodins (s. S. 1962), früher als Chrysophansäure-Methyläther oder Methylchrysophansäure betrachtet.

Zu Seite 1273. Phenolphtaleïn, Purgen, soll als Abführungsmittel milder wirken in Gestalt seiner Dibutyryl- und Divalerylverbindung. Das Gleiche soll der Fall sein bei dem Phenolphtaleïndisalicylat und dem Phenolphtaleïncarbonat. Erstere Verbindungen werden durch Einwirkung der Säurechloride oder Anhydride auf Phenolphtaleïn erhalten. Das Phenolphtaleïncarbonat wird gebildet beim Erhitzen von Phenolphtaleïn und Phenolcarbonat und wenig Ätznatron unter vermindertem Druck (Knoll & Co.). Valeryl-Phenolphtaleïn wird als Aperitol bezeichnet.

Zu Seite 1276. Scharlach-Rot, Scharlach-R medicinale ist ein dem Biebericher Scharlach nahestehender, aus Amidoazotoluol: $CH^3 . C^6H^4 . N^2 . C^6H^3(CH^3) . NH^2$, nach anderen Angaben aus Amidoazotoluol-azo-β-Naphtol sich zusammensetzender Farbstoff, welcher zur Herstellung von Wund- und Augensalbe empfohlen ist. Rotbraunes, in Wasser unlösliches, in Alkohol und Äther schwer lösliches, in Fetten und Ölen lösliches Pulver.

Zu Seite 1320. Bergamottöl enthält nach F. Elze auch Terpineol vom Schmelzp. 35° und Nerol, sowie in sehr geringer Menge Dihydrocuminalkohol.

Von O. Wiegand und K. Rübke ist als Verfälschung des Bergamottöls ein Zusatz von Citronensäure-Äthyläther beobachtet. Ein derartiger Zusatz erhöht die Menge des Verdampfungsrückstandes, sowie die Verseifungszahl des letzteren. Werden 5 g Bergamottöl in einem leichten Schälchen auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, so verbleibt bei reinem Öl ein Rückstand von etwa 5,2 Proz., wogegen ein mit Citronensäureäther versetztes Öl, da letzterer in dem Verdampfungsrückstande verbleibt, eine wesentlich größere Menge davon liefert. Wird von diesem Verdampfungsrückstande die Verseifungszahl bestimmt (s. S. 683), so beträgt dieselbe bei einem Gehalt von 1 Proz. Citronensäure-Äthyläther 222,2, während sie bei reinem Bergamottöl zwischen 136 und 180 liegt. Die bei Bestimmung der Verseifungszahl erhaltene Flüssigkeit kann nach Verjagung des Alkohols auch noch zum qualitativen Nachweis der Citronensäure dienen (s. S. 617 u. f.).

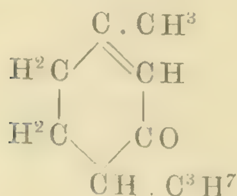
Zu Seite 1325. Französisches Lavendelöl enthält nach F. Elze auch Nerol und Thymol.

Zu Seite 1326. Copaivabalsamöl. Das in dem Copaivabalsamöl enthaltene Caryophyllen ist von E. Deussen und A. Hahn als α-Caryophyllen charakterisiert worden. Außer diesem Caryophyllen enthält das Copaivaöl noch ein anderes Sesquiterpen: $C^{15}H^{24}$.

Zu Seite 1327. Gurgunbalsamöl enthält neben stark linksdrehendem α-Gurgunen: $C^{15}H^{24}$, auch schwach rechtsdrehendes β-Gurgunen: $C^{15}H^{24}$ (E. Deussen).

Zu Seite 1344. Im Seefenchelöl fand M. Delépine auch Dipenten, Para-Cymol, und Thymolmethyläther vom Siedep. 210 bis 215°, sowie Spuren von Eucalyptol und Phenolen.

Zu Seite 1356. Menthenon: $C^{10}H^{16}O$, ist ein ketonartiger, durch stark narkotische Wirkung auf Fische ausgezeichneter Bestandteil des japanischen Pfefferminzöls, welcher durch Schütteln mit Natriumbisulfitlösung daraus isoliert werden kann. Dasselbe bildet eine bitter schmeckende, bei 235 bis 237° siedende Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,9387 bei 20°. Durch Einwirkung von P^2O^5 geht es in Para-Cymol, durch Oxydation mit Eisenchlorid in essigsaurer Lösung in Thymol über. Durch



Natrium wird das Menthenon in ätherischer Lösung zu Menthon: $C^{10}H^{18}O$, und Menthol: $C^{10}H^{20}O$, reduziert (Schimmel & Co.).

Zu Seite 1360.

Estarol wird der Borsäure-Menthyläther: $B(O.C^{10}H^{19})^3$, genannt. Weißes, schwach nach Menthol riechendes Pulver, welches durch Wasser leicht in seine Komponenten zerfällt. Schnupfenmittel (Zimmer & Co.).

Zu Seite 1361.

Im Krauseminzöl fand F. Elze auch etwas Links-Phellandren, sowie den krauseminzartig riechenden Essigsäureäther des Dihydrocuminalkohols.

Zu Seite 1367.

Im Ilang-Ilangöl fand F. Elze auch Nerol und Farnesol (siehe S. 1370). Letzterer Alkohol konnte auch aus dem Perubalsam-, Tolubalsam- und Palmarosaöl isoliert werden.

Zu Seite 1373.

Der im Gingergrasöl enthaltene Dihydrocuminalkohol: $C^{10}H^{15}.OH$, ist die inaktive Form des Perillaalkohols, welcher durch Reduktion des Perillaaldehyds mit Zinkstaub und Eisessig erhalten wird. Der Perillaaldehyd: $C^{10}H^{14}O$, findet sich zu 50 Proz. in dem ätherischen Öl von *Perilla nankinensis*. Durch Oxydation entsteht daraus die bei 130 bis 131° schmelzende Perillasäure: $C^{10}H^{14}O^2$ (Schimmel & Co., Semmler, Zaer).

Zu Seite 1374.

Jasminblütenöl enthält auch Para-Kresol und Geraniol (F. Elze).

Im ätherischen Öl der Akazienblüten, *Robinia Pseudacacia*, findet sich, außer Anthranilsäure-Methyläther, Indol in relativ beträchtlicher Menge, sowie Piperonal, α-Terpineol, Linalool, Nerol, Geraniol und Benzylalkohol (F. Elze).

Zu Seite 1379.

Angelicawurzelöl. Aus den hoch siedenden Anteilen des ätherischen Öls der Angelicawurzel isolierten E. Böcker und A. Hahn ein bei 83° schmelzendes, optisch-inaktives Lacton: $C^{10}H^{16}O^3$. Dasselbe liefert mit Brom ein Dibromid: $C^{10}H^{16}Br^2O^3$, welches sich aus Eisessig in kleinen, warzenförmigen Kristallen ausscheidet. Durch Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge liefert dieses Lacton das Kaliumsalz einer Oxysäure: $C^{10}H^{18}O^4$, welche jedoch bei der Zerlegung des Kaliumsalzes durch Phosphorsäure wieder in das Lacton übergeht.

Zu Seite 1381.

Hyazinthenöl. Durch Extraktion frischer Hyazinthenblüten mit kaltem Benzol, Abdestillieren des Lösungsmittels und Reinigen des so gewonnenen Produkts mit verdünntem Alkohol und Petroleumäther, wodurch Wachs und fettes Öl entfernt werden, erhielt C. J. Enklaar 0,01 Proz. eines ätherischen Öles, welches scharf und unangenehm roch, im stark verdünnten Zustande jedoch den Geruch der Hyazinthenblüten zeigte. Dasselbe bestand zu 50 Proz. aus einer sauerstoffhaltigen, durchdringend riechenden, bei 205 bis 206° siedenden Flüssigkeit von 0,907 spez. Gew. bei 15°. Außerdem enthielt das Öl Benzylalkohol, Benzoesäure-Benzyläther und einen stickstofffreien, fluoreszierenden Stoff.

Zu Seite 1386.

Aus dem frisch ausgepreßten Zwiebelsafte, *Allium cepa*, isolierte W. D. Kooper beträchtliche Mengen von Rhodanwasserstoff: CNSH, und von Allylrhodanid: $CN.S.C^3H^5$.

Zu Seite 1392.

Campher. Natureller Campher (3 g) löst sich im zerriebenen Zustande beim Schütteln in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche in der 10fachen Menge rauchender Salzsäure (von 38 Proz. HCl) zu einer rotgefärbten, nur Spuren von ungelösten Flocken enthaltenden Flüssigkeit. Die Temperatur ist hierbei möglichst niedrig zu halten. Bei Anwendung von synthetischem Campher entsteht hierbei eine hellgelbe, noch beträchtliche Mengen von Ungelöstem enthaltende Flüssigkeit (W. Lenz).

Zu Seite 1401. Eubornyl, Bromisovaleriansäure-Bornyläther: $C^{10}H^{17}.OC^{5}H^{8}BrO$, ist eine sirupartige, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit (Lüdy).

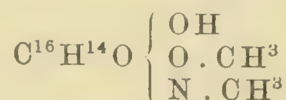
Gynoval, Isovaleriansäure-Isobornyläther: $C^{10}H^{17}.OC^{5}H^{9}O$, bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit.

Zu Seite 1435. Japanischer Lack. Das Ozonid des Urushiols liefert bei der Spaltung mit Wasser Acetaldehyd, Oenanthol, Malonsäurehalbaldehyd: $CH^{2}(CH:O)CO.OH$, Azelainsäure und eine dickölige Verbindung $C^{15}H^{22}O^{3}$ (R. Majima).

Zu Seite 1520. Eulatin besteht aus einem Gemisch gleicher Teile Antipyrin und Para-Brombenzoesäure.

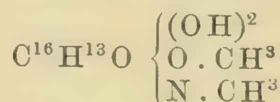
Zu Seite 1576. Sparteïn. Wird das Hydrochlorid des α-Methylsparteïns im Chlorwasserstoffstrom auf 220 bis 230° erhitzt, so wird, unter Abspaltung von $CH^{3}Cl$, das Hydrochlorid des Isosparteïns: $C^{15}H^{26}N^{2}, 2HCl$, gebildet. Das Isosparteïn liefert mit $CH^{3}J$ kein Dijodmethylat, sondern nur ein Gemisch zweier isomerer Monojodmethylate (Moureu, Valeur).

Zu Seite 1643. Chondrodin: $C^{18}H^{21}NO^{4}$, findet sich neben Bebeerin in der Pareirawurzel. Dasselbe bildet ein gelbes, amorphes, bei 218 bis 220° schmelzendes Pulver, welches sich in verdünnten Säuren und in Natronlauge löst. In Alkohol ist das Chondrodin nur wenig, in Äther, Aceton und Chloroform gar nicht löslich. Die Salze desselben sind kristallisierbar. Linksdrehend. Das Chondrodin scheint ein Oxybebeerin zu sein (M. Scholtz):



$$C^{16}H^{14}O\begin{cases}OH\\O.CH^{3}\\N.CH^{3}\end{cases}$$

Bebeerin.

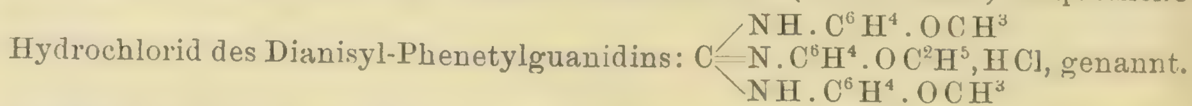


$$C^{16}H^{13}O\begin{cases}(OH)^{2}\\O.CH^{3}\\N.CH^{3}\end{cases}$$

Chondrodin.

Zu Seite 1656. Lactyl-Tropeïn: $C^{8}H^{14}NO.C^{3}H^{5}O^{2}$, entsprechend dem Homatropin aus Tropin und Milchsäure dargestellt, bildet weiße, bei 74 bis 75° schmelzende Nadeln. Als solches und in Gestalt seiner Salze arzneilich empfohlen.

Zu Seite 1692. Acoin wird das als lokales Anästheticum (Cocainersatz) empfohlene Hydrochlorid des Dianisyl-Phenetylguanidins:



$$C\begin{cases}NH.C^{6}H^{4}.OCH^{3}\\N.C^{6}H^{4}.OC^{2}H^{5}, HCl\\NH.C^{6}H^{4}.OCH^{3}\end{cases}$$

genannt. Weißes, bei 176° schmelzendes, in Wasser lösliches, kristallinisches Pulver (v. Heyden).

Zu Seite 1724. Oxycodeïn: $C^{18}H^{21}NO^{4}$, Neopin, ist von T. und H. Smith, sowie von Dobbie und Lauder als eine bei 40° erweichende, harzartige Masse aus den letzten Mutterlaugen der Opiumalkaloide isoliert worden. Das Hydrobromid und das Jodmethylat des Oxycodeïns sind kristallisierbar. Dasselbe zeigt die Reaktionen des Codeïns.

Zu Seite 1729. Protopin ist auch in den Blättern von *Corydalis cava* enthalten. Das gleiche gilt von dem zu dem Papaverin in Beziehung stehenden Glaucin (J. Gadamer).

Zu Seite 1745. Das Xanthalin ist identisch mit dem Papaveraldin: $C^{20}H^{19}NO^{5}$ (s. S. 1732), B. Dobson, W. H. Perkin.

Zu Seite 1747. Aus *Eschscholtzia californica*, welche in der Bretagne gewachsen war, konnte G. Brindejonc nur ein Alkaloid, das Jonidin: $C^{19}H^{25}N^{4}O^{4}$ (?), isolieren. Dasselbe bildet farblose, durchscheinende, bei 154 bis 156° schmelzende Prismen, die schwer löslich in Wasser (1 : 2500) und in Äther, leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton sind. Alkohol von 90 Proz. löst bei gewöhnlicher Temperatur 0,46 Proz., beim Sieden 7 Proz. davon auf. In reiner Schwefelsäure löst sich das Jonidin ohne Färbung; nitrithaltige

Schwefelsäure und Froehdesches Reagens rufen zunächst eine violette, allmählich in Braun übergehende Färbung hervor.

Dem Cusparein kommt nach J. Troeger und H. Runne die Formel $C^{18}H^{19}NO^{2}$ zu. Dasselbe enthält zwei Methoxylgruppen: $O.CH^{3}$. Bei der Destillation mit Zinkstaub liefert es Chinolin. Zu Seite 1805.

Narcissin: $C^{16}H^{17}NO^{4}$, findet sich in den Zwiebeln von *Narcissus pseudonarcissus*. Zu dessen Darstellung werden die getrockneten Zwiebeln mit angesäuertem Alkohol extrahiert und die Auszüge eingedampft. Der Rückstand wird alsdann in Wasser gelöst, die Lösung filtriert und mit Natriumcarbonat gefällt. Das Narcissin bildet farblose, bei 266 bis 267° schmelzende Prismen, welche unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in Alkohol sind. Linksdrehend (A. J. Ewins). Zu Seite 1843.

Vasotonin soll eine Verbindung von Yohimbinnitrat mit Urethan sein. Weißes, in Wasser leicht lösliches, bei 260° schmelzendes Pulver. Zu Seite 1844.

Crotalotoxin: $C^{34}H^{54}O^{21}$, ist der wirksame Bestandteil des Giftes der nordamerikanischen Klapperschlange, *Crotalus adamanteus*. Dasselbe bildet ein weißes, amorphes Pulver, welches sich 1 : 50 in Wasser von 20° zu einer schwach sauer reagierenden, beim Schütteln schäumenden Flüssigkeit löst. In Alkohol, Äther und Chloroform ist es unlöslich. Das Crotalotoxin, welches nicht dialysierbar ist, scheint zu den Sapotoxinen in Beziehung zu stehen (E. Faust). Zu Seite 1848.

Aloin. Barbaloin und Isobarbaloin liefern bei 10stündigem Erwärmen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 Tetranitro-Aloe-Emodin: $C^{15}H^{6}(NO^{2})^{4}O^{5}$; feine, goldgelbe, schwer lösliche Nadeln, die bei 285° erweichen und bei höherer Temperatur verpuffen. Die gleiche Verbindung entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,5 auf Aloe-Emodin. Durch 12stündiges Kochen mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,32 wird das Tetranitro-Aloe-Emodin zu Chrysaminsäure (s. S. 1251) oxydiert (E. Léger). Zu Seite 1867.

Als Gitalin wird von F. Kraft ein in Wasser lösliches Digitalisblätterglycosid bezeichnet. Dasselbe ist ein weißes, amorphes, bei 150 bis 155° schmelzendes Pulver, welches sich in 600 Tln. kalten Wassers und in Chloroform in jedem Mengenverhältnis löst. Wird 1 Tl. Gitalin in $1^{1}/_{2}$ Tln. Alkohol gelöst und die Lösung mit $^{3}/_{4}$ Tln. Wasser versetzt, so erstarrt dieselbe nach einigen Minuten zu einem Kristallbrei von Gitalinhydrat. Letzteres ist in Wasser und in Alkohol schwerer löslich als das Gitalin. Das aus dem Gitalin darstellbare Anhydrogitalin bildet wetzsteinförmige, bei 255° schmelzende Kristalle, die in Wasser ganz, in Chloroform nahezu unlöslich sind. Das Gitalin und das Anhydrogitalin liefern mit eisenoxydhaltiger Schwefelsäure eine Violettfärbung. In welcher Beziehung das Gitalin, welches zu 0,07 Proz. in den Digitalisblättern enthalten ist, zu dem Digitoxin steht, ist nicht bekannt. Zu Seite 1877.

Gonosan ist eine Lösung der Harze der Kawawurzel in ostindischem Sandelöl. Zu Seite 1902.

Prunitrin: $C^{22}H^{24}O^{11} + 4H^{2}O$ findet sich neben seinem Spaltungsprodukt, dem Prunetin: $C^{16}H^{12}O^{5}$, sowie Phytosterin und Quercimeritrin (s. S. 2040) in der Rinde einer dem *Prunus emarginata* verwandten Prunusart. Zur Darstellung dieser Verbindungen wird das alkoholische Extrakt der Rinde in Wasser gelöst, wobei sich Prunetin ausscheidet. Durch Ausschütteln mit Äther werden der wässerigen Lösung weitere Mengen von Prunetin, Phytosterin vom Schmelzp. 137° und andere Stoffe entzogen. Aus der mit Äther behandelten Lösung scheidet sich beim Stehen das Quercimeritrin aus, während das Prunitrin in der Mutterlauge verbleibt. Zu Seite 1984.

Das Prunitrin kristallisiert aus wasserhaltigem Essigäther in farblosen, feinen Nadeln, die wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser sind. Durch verdünnte Salzsäure wird es in Prunetin und Traubenzucker gespalten.

Das Prunetin bildet farblose, bei 242° schmelzende Nadeln, welche unlöslich in Wasser, wenig löslich in organischen Lösungsmitteln sind. Durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130° geht es in Prunetol: $C^{15}H^{10}O^5$, über, welches in farblosen, bei 296° schmelzenden Nadeln kristallisiert. Durch Schmelzen mit Kalihydrat liefert das Prunetin Phloroglucin und Para-Oxyphenylessigsäure (s. S. 1187), H. Finnemore.

Zu Seite 2011. Die Rinde von *Rhamnus cathartica* enthält nach A. Tschirch und H. Bromberger außer Frangula-Emodin und Chrysophansäure ein in roten, bei 305° verkohlenden Nadeln kristallisierendes Isoemodin: $C^{15}H^{10}O^5$, sowie sublimierbares, in Ammoniak und in Alkohol mit grüngelber Fluoreszenz lösliches Rhamnofluorin: $C^{14}H^{12}O^6$, und cholesterinartiges, bei 83 bis 85° schmelzendes Rhamnosterin: $C^{13}H^{28}O^2$.

Zu Seite 2024. Kermes. Der Farbstoff des Kermes, die Kermessäure: $C^{18}H^{12}O^9$, steht der Carminsäure nahe, indem derselbe die gleichen Spaltungsprodukte liefert wie letztere. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert die Kermessäure z. B. ebenfalls Nitrococcussäure. Die Kermessäure kristallisiert aus siedendem Wasser oder aus Essigsäure und wenig Wasser in ziegelroten Nadeln, die sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. In Natronlauge löst sie sich leicht mit violetter Farbe. Die violettrote Lösung der Kermessäure in reiner Schwefelsäure zeigt ein Spektrum, welches dem der Carminsäure sehr ähnlich ist. Borsäure färbt die Lösung der Kermessäure und der Carminsäure in Schwefelsäure blau (O. Dimroth).

Zu Seite 2027. Chlorophyll. Nach den weiteren Untersuchungen, welche von R. Willstätter und seinen Schülern über das Chlorophyll ausgeführt wurden, sind die früher beobachteten Verschiedenheiten in den Eigenschaften des Chlorophylls aus verschiedenem Pflanzenmaterial nicht durch natürliche Unterschiede im Phytochrominkern, sondern durch nachträgliche Veränderungen bedingt, die bei dem Trocknen der betreffenden Pflanzen, bei der Extraktion und der weiteren Verarbeitung derselben eintreten. Es gelang, aus dem Chlorophyll zahlreicher, sehr verschiedenen Klassen angehörender Pflanzen stets dieselben Chlorophyllderivate, das Phytochlorin e und das Phytorhodin g, und zwar nur diese, zu isolieren. Die stets erfolgende Spaltung des Chlorophylls beliebiger Herkunft in das Gemisch dieser Verbindungen weist darauf hin, daß das naturelle Chlorophyll aus zwei Komponenten besteht, von denen die eine zum Phytochlorin, die andere zum Phytorhodin abgebaut wird. In der Tat ist das Chlorophyll ein Gemisch von einer blaugrünen und einer gelbgrünen Komponente. In welcher Beziehung diese beiden Komponenten des Chlorophylls zueinander, sowie zu dem kristallisierten Chlorophyll oder Äthylmagnesiumphaeophorbid (I) und dem Reinchlorophyll oder Phytylmagnesiumphaeophorbid (II) stehen, ist bisher nicht bekannt.

I. $C^{37}H^{38}MgN^4O^6$ oder $[C^{31}H^{29}MgN^4](CO.OH)(CO.OCH^3)(CO.OC^2H^5)$,

II. $C^{55}H^{72}MgN^4O^6$ oder $[C^{31}H^{29}MgN^4](CO.OH)(CO.OCH^3)(CO.OC^{20}H^{39})$.

Reinchlorophyll: $C^{55}H^{72}MgN^4O^6$, welches nur unter Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen und unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln aus getrockneten Brennesselblättern erhalten wird, bildet ein blaustichig-schwarzes, glänzendes, leicht zerreibliches, kristallinisches Pulver mit starkem, fast metallischem Reflex. Gegen 100° schmilzt es zu zähen Tropfen

zusammen. In absolutem Alkohol löst es sich leicht mit blaustichig-grüner Farbe, etwas schwerer ist es in Alkohol von 95 Proz. löslich. Von Äther wird es sehr leicht mit schön blaugrüner Farbe und starker Fluoreszenz gelöst. Auch von Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, nicht dagegen von Petroleumäther wird das Reinchlorophyll leicht gelöst. Petroleumäther löst dasselbe nur erst nach Zusatz von wenig Methyl- oder Äthylalkohol (Willstätter, Hug). Das Reinchlorophyll, welches aus dem Chlorophyllan von Hoppe-Seyler (s. S. 2036) dargestellt ist, dürfte mit dem vorstehend beschriebenen Produkt nicht identisch sein.

Riba ist ein aus Fischfleisch hergestelltes, im wesentlichen aus Albumosen bestehendes, in Wasser lösliches Eiweißpräparat. Sarton wird ein Nährpräparat für Diabetiker benannt, welches aus Sojabohnenmehl, dem fast alle Kohlehydrate und die unangenehm schmeckenden Bestandteile entzogen sind, dargestellt wird. Zu Seite 2123.

Substitol ist ein unter aseptischen Vorsichtsmaßregeln gewonnenes und bei niedriger Temperatur getrocknetes Fibrin aus Pferdeblut (E. Merck).

Albulactin ist ein durch wenig Alkali in leicht lösliche Form übergeführtes Lactalbumin aus Milch (Bergell).

Antileprol, welches gegen Lepra empfohlen ist, besteht aus gereinigtem Chaulmoograöl (s. S. 760). Zu Seite 2119.

Taurin findet sich neben Betain und anderen basischen Verbindungen in dem Octopus-Muskelextrakt (M. Henze). Zu Seite 2175.

Urobilinogen, die Grundsubstanz des Urobilins, ist ein farbloser oder doch nur wenig gefärbter Stoff, welcher, ebenso wie das Urobilin, beim Sättigen des Harns mit Ammoniumsulfat abgeschieden wird. Unter dem Einfluß des Sonnenlichtes und des Sauerstoffes der Luft geht das Urobilinogen rasch in Urobilin über. Dem mit Essigsäure angesäuerten Harn kann es durch Ausschütteln mit Essigäther, Chloroform, Äther oder Amylalkohol entzogen werden. Zu Seite 2177.

Zum Nachweis des Urobilinogens im Harn dient die Ehrlichsche Dimethylamidobenzaldehyd-Reaktion. 10 ccm frisch gelassener kalter Harn werden zu diesem Zweck mit 10 Tropfen einer Lösung von 2 Tln. Para-Dimethylamidobenzaldehyd in 98 Tln. eines Gemisches von 4 Tln. Salzsäure von 25 Proz. und 1 Tl. Wasser versetzt: scharlach- bis kirschrote Färbung. Normaler, als Vergleichsobjekt benutzter Harn liefert hierbei nur eine schwache Rotfärbung.

Para-Dimethylamidobenzaldehyd: $C^6H^4\genfrac{}{}{0pt}{}{N(CH^3)^2}{CH:O}$ (1,4), bildet hellgelbe, bei 73° schmelzende, glänzende Blättchen.

Verzeichnis einiger älterer Autoren[1].

---

[1]) Ausführlichere Mitteilungen über diese bereits verstorbenen, sowie über die noch am Leben befindlichen Autoren sind enthalten in J. Chr. Poggendorffs Bibliographisch-historischem Wörterbuch und in H. Schelenz, Geschichte der Pharmazie.

* Siehe I. anorg. Teil.

Brodie, Benjamin, geb. zu London (1817—1880), Professor. S. 104, 290, 478, 483, 668, 673.

Buchner, Johann, Andreas, geb. zu München (1783—1852), Apotheker, Professor. S. 119, 733, 1103, 1492, 1951, 1959, 1990.

Buchner, Ludwig, Andreas, geb. zu München (1813—1897), Apotheker, Professor. S. 752.

Butlerow, Alexander, geb. zu Tschistopol (1826—1886), Professor. S. 41, 143, 164, 203, 283, 958, 1792, 1911.

Cahours, Aug., André, Thomas, geb. zu Paris (1813—1891), Professor. S. 284, 447, 464, 631, 747, 832, 845, 1036, 1037, 1077, 1168, 1186, 1340, 1343, 1367, 1497, 1506, 1507.

Cannizzaro, Stanislao, geb. zu Palermo (1826—1910), Professor. S. 848, 1123, 1859, 1861, 1862.

Carius, Georg, Ludwig, geb. zu Worbis (1829—1875), Professor. S. 7, 15, 483, 639, 754.

Caventou, Joseph, Bienaimé, geb. zu St. Omer (1795—1878), Apotheker, Professor. S. 527, 733, 1579, 1592, 1593, 1606, 1610, 1616, 1756, 1788, 1819, 1929, 1932, 1951, 2021, 2064.

Chancel, Gustave, geb. zu Loriol (1822—1890), Professor. S. 281, 367, 643.

Chevreul, Michael, Eugen, geb. zu Angers (1786—1889), Professor. S. 289, 296, 457, 464, 471, 476, 485, 487, 502, 754, 855, 2019, 2041, 2044, 2045.

Cordus, Valerius, geb. zu Nürnberg (1510—1544), Arzt. S. 324.

Derosne, Charles, geb. zu Paris (1780—1846), Apotheker. S. 1700, 1735, 1964.

Dessaignes, Victor, geb. zu Vendôme (1800—1885), Arzt. S. 447, 518, 519, 527, 570, 604, 768, 1159, 1383, 1915.

Dippel, Joh., Conrad, geb. zu Frankenstein (1673—1734), Theologe, Mediziner, Alchemist. S. 813, 818, 1511.

*Döbereiner, S. 346, 350, 382, 2105.

Doebner, Oscar, geb. zu Meiningen (1850—1907), Professor. S. 604, 605, 760, 1197, 1317, 1526, 1528.

Dragendorff, Johann, Georg, geb. zu Rostock (1836—1898), Apotheker, Professor. S. 318, 1046, 1190, 1551, 1556, 1562, 1573, 1577, 1581, 1586, 1587, 1608, 1619, 1622, 1624, 1626, 1733, 1743, 1831, 1834, 1837, 1856, 1858, 1862, 1884, 1888, 1925, 1927, 1949.

Drechsel, Edmund, geb. zu Leipzig (1843—1897), Professor. S. 459, 474, 509.

Dubrunfaut, Augustin, Pierre, geb. zu Lille (1797—1881), Professor. S. 527, 984, 995, 1013.

*Duhamel, S. 414, 579.

Dulk, Friedrich, Philipp, geb. zu Schirwindt, Ostpreußen (1788—1851), Apotheker, Professor. S. 579, 1430.

*Dumas, S. 6, 11, 18, 30, 31, 32, 33, 36, 102, 104, 165, 169, 178, 205, 284, 324, 351, 464, 578, 808, 1036, 1207, 1245, 1256, 1312, 1340, 1701, 1805.

Erdmann, Otto, Linné, geb. zu Dresden (1804—1869), Apotheker, Professor. S. 1551, 1556, 1629, 2014, 2038, 2041, 2061.

Erlenmeyer, Emil, geb. zu Wehnen bei Wiesbaden (1825—1909), Professor. S. 9, 41, 464, 505, 541, 543, 744, 749, 1056, 1129, 1190, 1214, 1234.

Fehling, Hermann, geb. zu Lübeck (1812—1885), Apotheker, Professor. S. 471, 475, 656, 711, 970, 1197, 1256, 1908, 2024.

Fittig, Rudolf, geb. zu Hamburg (1835—1910), Professor. S. 155, 539, 567, 631, 760, 1028, 1031, 1036, 1140, 1235, 1255, 1368.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER

BEARBEITET VON

DR. RUDOLF GAZE.

A.

B.

C.

(Siehe auch unter K.)

D.

E.

F.

G.

H.

I.

K.

(Siehe auch unter C.)

L.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

T.

W.

X.


WELLCOME
LIBRARY
INSTITUTE

Berichtigungen.

I. Anorganischer Teil.

Seite 208,	Zeile	3	v. oben	lies O = 16 statt O = 1.
„ 230,	„	2	v. „	
„ 265,	„	5	v. „	
„ 533,	„	11	v. unten	
„ 343,	„	1	v. unten	lies $3Pb^3(PO^4)^2 + PbCl^2$ statt $3Pb^2(PbO^4)^2 + PbCl^2$.
„ 573,	„	1	v. „	„ 25 ccm obiger Oxalsäurelösung statt 10 ccm.
„ 574,	„	3, 6 und 8	v. oben	lies 25 ccm statt 10 ccm.
„ 633,	„	19	v. unten	lies Vincent statt Vinvent.

II. Organischer Teil.

Seite 296,	Zeile	4	v. unten	lies $CO(CH^2.OH)^2$ statt $CO(CH^2.OH)$.
„ 309,	„	1	v. oben	„ Tanret statt Tauret.
„ 349,	„	15	v. unten	„ Acetaldoxim statt Acetaladoxim.
„ 610,	„	7	v. „	„ 1784 statt 1874.
„ 709,	„	27	v. „	„ Becuibabalsam statt Becuibalsam.
„ 741,	„	22	v. oben	„ Bufotalin und Bufonin statt Buphotalin und Buphonin.
„ 760,	„	3	v. unten	„ Power statt Tower.
„ 780,	„	7	v. „	„ Gehlen statt Gmelin.
„ 912,	„	12	v. oben	„ 280 ccm statt 200 ccm.
„ 1054,	„	12	v. unten	„ Acettoluidid statt Acettoluid.
„ 1090,	„	3	v. oben	„ Hydrargyrol statt Hydrargol. Als Hydrargol wird das Succinimidquecksilber bezeichnet.
„ 1262,	„	18	v. unten	„ Bleu de Lyon statt Lion.
„ 1417,	„	23	v. „	„ Peruol statt Pernol.
„ 1487,	„	16	v. oben	„ Reichardt statt Reichard.
„ 1657,	„	6	v. „	„ Reichardt statt Reichard.
„ 1808,	„	1 und 4	v. unten	lies Piccinini statt Piccini.
„ 1907,	„	27	v. oben	lies Micromeritol: $C^{30}H^{44}O^2(OH)^2$ statt $C^{30}H^{40}O^2(OH)^2$.
„ 1940,	„	17	v. unten	„ Sambunigrin statt Sumbunigrin.
„ 1942,	„	10	v. unten	„ 1902 statt 1901.
„ 1992,	„	11	v. „	„ 1983 „ 1913.
„ 2011,	„	1	v. „	„ 1959 „ 1989.

Baumert, Dr. Georg, **Lehrbuch der gerichtlichen Chemie.** In zwei Bänden. 2. gänzlich umgearbeitete Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. Georg Baumert, Prof. Dr. M. Dennstedt und Dr. F. Voigtländer.

I. Band. Der Nachweis von Giften und gesundheitsschädlichen Stoffen in Leichenteilen, Harn, Nahrungs- und Genußmitteln, Gebrauchsgegenständen, Wasser, Luft und Boden, mit Berücksichtigung steueramtlicher Untersuchungen, sowie der Vegetationsschädigung durch Rauch, u. dgl. Mit 53 Abbild. XVI, 490 S. gr. 8⁰. 1907.
M 12,—, in Lnwdbd. M 13,—.

II. Band. Der Nachweis von Schriftfälschungen, Blut, Sperma usw. unter besonderer Berücksichtigung der Photographie. Mit 98 Abbild. einschl. einer farbigen Spektraltafel. X, 248 S. 1906.
M 9,—, in Lnwdbd. M 10,—.

Beckurts, Dr. H., **Die Methoden der Maßanalyse.** Unter Mitwirkung von Dr. O. Lüning. Zugleich 8. völlig umgearbeitete Auflage von Fr. Mohr's Lehrbuch der Titriermethode. 1. Abteilg. Mit 87 Abbild. VII, S. 1—482. gr. 8⁰. 1910. M 14,—.

Die 2. (Schluß-)Abteilung erscheint im Herbst 1911.

Bernthsen, Prof. Dr. A., **Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie. 11.** Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit Prof. Dr. A. Darapsky. 1911.
geb. M 13,—.

Böttger, Prof. Dr. H., **Lehrbuch der Chemie** zum Gebrauch bei chemischen Vorlesungen, beim Unterricht in höheren Lehranstalten, sowie zum Selbstunterricht. Mit 85 Abbild. und 1 Tafel. XIV, 703 S. gr. 8⁰. 1902.
M 6,—, in Lnwdbd. M 6,50.

S.-A. von Schoedler's Buch der Natur. 23. Aufl. II, 1.

Cohn, Dr. Georg, **Die Riechstoffe.** VIII, 219 S. gr. 8⁰. 1904. M 6,—.

——— **Tabellarische Übersicht der Pyrazolderivate.** VIII, 443 S. Lex.-8⁰. 1897. M 12,—.

Cohnheim, Prof. Dr. Otto, **Chemie der Eiweißkörper.** 3. vollständig neu bearbeitete Auflage. XII, 388 S. gr. 8⁰. 1911. M 11,—, in Lnwdbd. M 12,—.

Erdmann, Prof. Dr. H., **Lehrbuch der anorganischen Chemie.** 5. Auflage. (13. bis 16. Tausend.) Mit dem Porträt des Verfassers in Gravure, 319 Abbild., 95 Tabellen, 1 Rechentafel und 7 farbigen Tafeln. XXIX, 805 S. gr. 8⁰. 1910. M 16,—, in Lnwdbd. M 17,—.

Euler, Prof. Dr. H. von, **Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie.** Nach der schwedischen Ausgabe bearbeitet.

I. Teil. Das chemische Material der Pflanzen. Mit 1 Abbild. X, 239 S. 1908. Geh. M 6,—, in Lnwdbd. M 7,—.

II. Teil. Die allgemeinen Gesetze des Pflanzenlebens, und

III. Teil. Die chemischen Vorgänge im Pflanzenkörper. Mit 8 Abbild. VIII, 298 S. gr. 8⁰. 1909.

Teil II u. III zusammen in 1 Bande M 7,—, in Lnwdbd. M 8,—.

Fischer, Prof. Emil, **Anleitung zur Darstellung organischer Präparate.** 8. neu durchgesehene Auflage. Mit 19 Abbild. XVI, 98 S. kl. 8⁰. 1908.
M 2,50, in Lnwdbd. M 3,20,
mit Schreibpapier durchsch. M 3,80.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Fresenius, Prof. Dr. C. Remigius, **Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit einem Vorwort von Justus von Liebig. **16.** neu bearbeitete und verbesserte Auflage. 4. unveränderter Abdruck. Mit 48 Holzstichen und 1 farbigen Tafel. XXIII, 637 S. gr. 8°. 1910. ℳ 12,—, in Hlbfrzbd. ℳ 14,—.

——— **Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.** Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. **6.** stark vermehrte und verbesserte Auflage. Mit zahlreichen Holzstichen. gr. 8°.

I. Band. 1875. 6. Abdruck. XVIII, 668 S. 1910. ℳ 12,—, in Hlbfrzbd. ℳ 13,50.

II. Band. 1887. 4. Abdruck. XVI, 872 S. 1905. ℳ 18,—, in Hlbfrzbd. ℳ 19,50.

Henrich, Prof. Dr. Ferdinand, **Neuere theoretische Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie.** Mit 7 Abbild. XIV, 294 S. gr. 8°. 1908. ℳ 7,—, geb. ℳ 8,—.

Hofmeister, Prof. Dr. Fr., **Leitfaden für den praktisch-chemischen Unterricht der Mediciner** zusammengestellt. **4.** neu durchgesehene und vervollständigte Auflage. VIII, 152 S. 8°. 1911. ℳ 4,—, in Lnwdbd. ℳ 4,80.

Jahrbuch der Chemie. Herausgegeben von Richard Meyer-Braunschweig. XX. Jahrg. 1910. 38 Bogen. gr. 8°. 1911. ℳ 18,—. In Lnwdbd. ℳ 19,—, in Hlbfrzbd. ℳ 20,—.

König's, Joh. Karl, **Warenlexikon für den Verkehr mit Drogen und Chemikalien.** Mit lateinischen, deutschen, englischen, französischen, holländischen und dänischen Bezeichnungen. **12.** Auflage, vollständig neu bearbeitet von Dr. Georg Frerichs, Professor der pharmazeut. Chemie in Bonn, und Dr. Heinrich Frerichs, Assistent am pharmazeut. Institut in Braunschweig. VI, 632 S. gr. 8°. 1911. In Moleskin geb. ℳ 9,—.

Mohr, Prof. Dr. Ernst, **Anleitung zum zweckmäßigen Rechnen** bei chemischen präparativen Arbeiten. VII, 25 S. gr. 8°. 1909. ℳ —,75, geb. ℳ 1,10.

Ostwald, Prof. Dr. W., **Die Schule der Chemie.** Erste Einführung in die Chemie für Jedermann. **2.** umgearbeitete Auflage. Mit 74 Abbildungen. XII, 441 S. gr. 8°. 1910. ℳ 5,—, in Lnwdbd. ℳ 6,40.

Schwanert, Prof. Dr. Hugo, **Hilfsbuch zur Ausführung chemischer Arbeiten für Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner.** **4.** umgearbeitete Auflage. Mit 4 Abbild. und 2 farbigen Spektraltafeln. XVIII, 412 S. gr. 8°. 1902. ℳ 8.—, in Lnwdbd. ℳ 9,—.

Stöckhardt's, Ad., **Schule der Chemie** oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere f. angehende Apotheker, Landwirte, Gewerbetreibende usw. **21.** Auflage, bearbeitet von Prof. Dr. Lassar-Cohn. Mit [illegible] Abbild. und 1 farbigen Spektraltafel. XXXV, 797 S. gr. 8°. ℳ 7,—, in Lnwdbd. ℳ 8,—.

[illegible]erner, Prof. Dr. A., **Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie.** [illegible] Auflage. XV, 292 S. 8°. 1909. *[„Die Wissenschaft", Heft 8.]* ℳ 9,—, in Lnwdbd. ℳ 10,—.